

# Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Gegründet von GERHARD KRÜSS

Unter Mitwirkung von

W. BILTZ-Hannover, NIELS BJERRUM-Kopenhagen, J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen, FRANZ FISCHER-Mülheim-Ruhr, F. A. GOOCH-New Haven, Connecticut (U. S. A.), F. HABER-Berlin-Dahlem, G. VON HEVESY-Freiburg i. B., K. A. HOFMANN-Berlin-Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID-München, F. M. JAEGER-Groningen, F. KEHRMANN-Lausanne, R. KREMANN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad, W. MANCHOT-München, F. MYLIUS-Berlin-Charlottenburg, W. NERNST-Berlin, FR. PANETH-Berlin, P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-München, E. H. RIESENFELD-Berlin, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Breslau, R. SCHENCK-Münster i. W., A. STOCK-Karlsruhe i. B., A. THIEL-Marburg (Lahn), M. TRAUTZ-Heidelberg, C. TUBANDT-Halle, H. v. WARTENBERG-Danzig-Langfuhr, R. F. WEINLAND-Würzburg, L. WÖHLER-Darmstadt, R. ZSIGMONDY-Göttingen

herausgegeben von

**G. Tammann** und **Richard Lorenz**  
in Göttingen in Frankfurt a. M.

Hundertvierundsiebzigster Band

Mit 100 Figuren im Text und 5 Tafeln



9

2

8

LEIPZIG / VERLAG VON LEOPOLD VOSS



Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

# Inhalts-Verzeichnis.

## Original-Abhandlungen.

### Heft 1.

Ausgegeben am 2. August 1928.

	Seite
K. MOHANLAL und N. R. DHAR: Der Zustand einiger wenig löslicher Hydroxyde in Kalium- und Ammoniumhydroxydlösungen nach Zähigkeitsmessungen. (14. Februar 1928.) . . . . .	1
WILHELM JANDER: Reaktionen im festen Zustande bei höheren Temperaturen. IV. Mitteilung. Über die bei Reaktionen zwischen basischen und sauren Oxyden und Carbonaten auftretenden Verbindungen und über die Art der Verbindungsbildung. Mit 2 Figuren im Text. (4. Juni 1928.) . . . . .	11
O. HASSEL und G. BÖDTKER NÆSS: Über kubisch-kristallisierende Hexamin- und Pentamminaquokomplexsalze von dreiwertigen Co und Cr. (30. Mai 1928.) . . . . .	24
GOTTFRIED BECK: Thermodynamische Beziehungen zur Konstitution von Verbindungen drei- und mehrwertiger Elemente. (4. Juni 1928.) . .	31
WILHELM BILTZ: Über Molekular- und Atomvolumina. 20. Notiz über die Raumbeanspruchung von Wasserstoff in Metallhydriden. (13. Juni 1928.)	42
J. K. SYRKIN: Bestimmung der Dipolmomente aus kritischen Größen. (9. Juni 1928.) . . . . .	47
E. KORINTH: Weitere Beobachtungen am Schwefel und Selen. Mit 2 Figuren. (4. Juni 1928.) . . . . .	57
K. C. SEN: Die Verhinderung der Fällung einiger Metallhydroxyde aus ihren Lösungen durch Zuckerarten. Mit 5 Figuren im Text. (22. Februar 1928.) . . . . .	61
K. C. SEN: Der Einfluß des Lösungsvolumens und der Masse des Adsorbens bei der Adsorption von arseniger Säure durch Metallhydroxyde. Mit 2 Figuren im Text. (27. Februar 1928.) . . . . .	75
K. C. SEN: Einfluß des Volumens auf die Adsorption von arseniger Säure durch Eisen- und Aluminiumhydroxyd. Mit 5 Figuren im Text. (17. April 1928.) . . . . .	82
A. W. RAKOWSKY und D. N. TARASSENKOW: Gleichgewicht im ternären System $\text{CrO}_3\text{--SO}_3\text{--H}_2\text{O}$ . Mit einer Figur im Text. (30. März 1928.)	91
H. v. WARTENBERG: Berichtigung. Zur Thermochemie des Fluors. . .	96

### Heft 2 und 3.

Ausgegeben am 29. August 1928.

L. M. DENNIS: Germanium. Zusammenfassung der Untersuchungen im Department of Chemistry, Cornell University, 1921—1927. Mit 9 Figuren im Text. (18. März 1928.) . . . . .	97
A. MAGNUS, E. SAUTER und H. KRATZ: Über Holzkohle als Adsorptionsmittel für Gase. Mit 2 Figuren im Text. (21. Juni 1928.) . . . .	142
ALFONS KRAUSE: Über die Oxydation des Ferrohydroxyds an der Luft. Mit einer Figur im Text. (20. Juni 1928.) . . . . .	145
RICHARD LORENZ und P. WOLFF: Bemerkungen zum neuen Massenwirkungsgesetz. IV. Zusammenhang zwischen Ausgangsgemisch und Gleichgewichtsmischung. Mit einer Figur im Text. (1. Mai 1928.)	161

	Seite
RICHARD LORENZ und GEORG SCHULZ: Bemerkungen zum neuen Massenwirkungsgesetz. V. Zur Frage der Rolle der Molzahlen und die Lage der Äquivalenzpunkte. Mit 2 Figuren im Text. (4. Mai 1928.) . . .	171
A. KURTENACKER und A. CZERNOTZKY: Über höhere Polythionate. (21. Juni 1928.) . . . . .	179
PRIYADARANJAN RÂY: Koordination und Atomstruktur. (3. April 1928.)	189
F. STÄBLEIN und K. SCHROETER: Die Bestimmung der magnetischen Sättigung von Eisencarbid. Mit 7 Figuren im Text. (26. Juni 1928.)	193
G. TAMMANN und E. SCHWARZKOPF: Die Änderung der Temperatur des Volumenminimums von Wasser in Abhängigkeit vom Druck, verglichen mit der von Lösungen in Abhängigkeit von der Konzentration. Mit 7 Figuren im Text. (26. Juni 1928.) . . . . .	216
G. TAMMANN und W. JELLINGHAUS: Die Volumenisobaren des Wassers bis zur Schmelzkurve. Mit 2 Figuren im Text. (26. Juni 1928.) . .	225
G. TAMMANN: Über die Abhängigkeit des inneren Druckes in Lösungen von der Natur des gelösten Stoffes. Mit 6 Figuren im Text. (26. Juni 1928.) . . . . .	231
W. HEIKE und F. WESTERHOLT: Die Rekristallisation von gegossenem, noch nicht weiter behandeltem Stahl nach Warmverformung. Mit 2 Figuren im Text und 2 Tafeln. (25. Juni 1928.) . . . . .	244
E. ABEL, O. REDLICH und J. ADLER: Über die binären Systeme Cadmium-Antimon und Cadmium-Blei. Mit 11 Figuren im Text und auf einer Tafel. (4. Juni 1928.) . . . . .	257
E. ABEL, O. REDLICH und J. ADLER: Das ternäre System Blei-Antimon-Cadmium. Mit 21 Figuren im Text und auf einer Tafel. (4. Juni 1928.)	269
OTTO REDLICH: Eine Ableitung der Phasenregel. (4. Juni 1928.) . . .	281
OTTO REDLICH: Nomographische Umrechnung von Gewichtsprozenten in Atomprocente im ternären System. Mit 3 Figuren im Text. (4. Juni 1928.)	285
E. POSNER: Quantitative Bestimmung von Kohlenwasserstoffdämpfen in der Luft durch aktive Kohle. (25. Mai 1928.) . . . . .	290
D. BALAREW: Über neuartige Mischkristalle. IX. Experimenteller Teil mit R. KAISCHEW und B. SREBROW. Mit 3 Figuren im Text. (15. Juni 1928.)	295
H. SEIFERT: Zur Symmetrie der Wachstumskörper des Pentaerythrit. [Bemerkungen zu der Arbeit von A. SCHLEEDE und A. HETTICH: „Über die Kristallklasse des Pentaerythrits und über das tetraedrische Kohlenstoffatom“]. (9. Juli 1928.) . . . . .	318

#### Heft 4.

Ausgegeben am 14. September 1928.

J. PIATER: Über Amphoterie des Cadmiumhydroxyds. (13. Juni 1928.) .	321
E. DITTLER: Mineralsynthetische Studien an Sapphirin. Mit 2 Figuren im Text und einer Tafel. (19. Juni 1928.) . . . . .	342
MILDA PRYTZ: Hydrolysemessungen in Stannosalzlösungen. Mit 4 Figuren im Text. (15. Juni 1928) . . . . .	355
Berichtigung zur Arbeit K. C. Sen: Der Einfluß des Lösungsvolumens und der Masse des Absorbens bei der Adsorption von arseniger Säure durch Metallhydroxyde . . . . .	375
Aufruf für Bewerber um ein Stipendium aus der „van't Hoff-Stiftung“	376
Register der Bände 172, 173, 174. . . . .	377

## Der Zustand einiger wenig löslicher Hydroxyde in Kalium- und Ammoniumhydroxydlösungen nach Zähigkeitsmessungen.

Von K. MOHANLAL und N. R. DHAR.<sup>1)</sup>

Es ist bekannt, daß die Hydroxyde vom Aluminium, Chrom, Zinn, Zink, Blei, Beryllium usw. sich leicht in Alkalihydroxyden auflösen. Über den Zustand dieser Hydroxydlösungen in Ätzalkalien bestehen erhebliche Meinungsverschiedenheiten. Verschiedene Forscher auf diesem Gebiet sind der Meinung, daß die Hydroxyde in Form echter Lösungen als Salze schwacher Säuren vorhanden seien; demgegenüber wird von anderer Seite die Meinung vertreten, daß wenigstens bei einigen dieser Hydroxyde keine echte Lösung vorliegt, sondern daß sie sich im Kolloidzustande befinden.

Vor einigen Jahren kamen CHATTERJI und DHAR<sup>2)</sup> in einer Mitteilung aus diesem Laboratorium zu dem Schluß, daß der größere Teil der Hydroxyde von Aluminium, Chrom, Blei, Quecksilber und Kupfer nach dem Auflösen in Natrium- oder Kaliumhydroxyd in Kolloidform vorhanden ist, während Zinkhydroxyd vorwiegend Zinkate bildet.

In einer späteren Arbeit<sup>3)</sup> wurde aus kataphoretischen Versuchen geschlossen, daß die Hydroxyde von Cu, Cr, Al, Zn und Co nach dem Auflösen in einer möglichst geringen Menge von Alkali als negativ geladene Kolloide vorhanden sind infolge auswählender Adsorption von OH'-Ionen aus dem Alkali. In derselben Arbeit wurde gezeigt, daß in ammoniakalischen Lösungen von Cu-, Ni-, Zn- und Cd-Salzen ein Teil des Metalls in Form von Komplexen auftritt, während ein anderer Teil durch Adsorption von OH'-Ionen als negativ geladenes Kolloid vorhanden ist, und zwar deswegen, weil die Metalle bei der Elektrolyse aus der ammoniakalischen Lösung

<sup>1)</sup> Aus dem Englischen Manuskript ins Deutsche übertragen von I. KOPPEL-Berlin.

<sup>2)</sup> CHATTERJI und DHAR, Faraday Soc. Discussion, Okt. 1920.

<sup>3)</sup> Journ. phys. Chem. 27 (1923), 376.

auf beiden Elektroden niedergeschlagen werden. Wir nahmen auch an, daß negativ geladenes Cuprihydroxydsol auftritt, wenn Kupferhydroxyd in Ätznatron oder Ammoniak gelöst wird, sowie auch in FEHLING's Lösung und in der klaren Flüssigkeit, die man erhält, wenn Glycerin oder Zucker und Alkali einer Kupfersalzlösung zugesetzt werden.

In einer neueren Arbeit<sup>1)</sup> ist gezeigt worden, daß die Bildung von Solen der Komplexbildung oder der wahren Lösung voraufliegt. Ganz neuerdings<sup>2)</sup> haben wir die Koagulation der Hydroxyde von Al, Cr, Zn und Be in Alkalilösungen durch Zusatz von Elektrolyten untersucht. Die klare Flüssigkeit, die man aus einem Aluminiumsalz und überschüssigem Kaliumhydroxyd erhält, wird nicht koaguliert durch  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{BaCl}_2$  oder  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ; beim Chrom dagegen wird das Hydroxyd auf Zusatz der genannten Elektrolyte gefällt. Beim Zinkhydroxyd wird ein größerer Teil durch Elektrolyte nicht gefällt, während beim Beryllium der größere Teil gefällt wird. Demnach ändert sich die Bildung von Kolloiden in diesen Fällen nach der folgenden Reihe  $\text{Cr} > \text{Be} > \text{Zn} > \text{Al}$ .

Um die Frage nach dem Zustand der genannten Hydroxyde in starker Alkalilösung und in Ammoniumhydroxyd weiter aufzuhellen, sind systematische Messungen der Zähigkeit ausgeführt worden. Es ist bekannt, daß die Zähigkeit ein sicheres Kennzeichen der Existenz eines Stoffes im Kolloidzustande ist. Die Versuchsanordnung für die Messung von Zähigkeiten war dieselbe, wie in früheren Arbeiten<sup>3)</sup> beschrieben.

Die Hydroxyde der Metalle wurden hergestellt durch Einwirkung von Ammoniak bei  $30^\circ$  auf die Lösungen der Nitrate oder Chloride der betreffenden Metalle; die Niederschläge wusch man mit kaltem Wasser frei von Elektrolyten. Diese Verfahren sind notwendig, weil die mit heißem Wasser gewaschenen Niederschläge altern und weniger reaktionsfähig und löslich werden. Die Zähigkeit des Alkalis wurde bestimmt und dann eine gewisse Menge des Niederschlags zugesetzt und die Zähigkeit der klaren Lösung wiederum gemessen. Die folgenden Ergebnisse wurden erhalten mit den Metallhydroxyden in Kaliumhydroxydlösungen.

<sup>1)</sup> *Z. anorg. u. allg. Chem.* **152** (1926), 405.

<sup>2)</sup> *Chem. News* **133** (1926), 177.

<sup>3)</sup> *Z. anorg. u. allg. Chem.* **152** (1926), 393; *Journ. phys. Chem.* **30** (1926), 1646; *Koll.-Ztschr.* **42** (1927), 124.

Tabelle 1.  
Temperatur = 30° C.

S t o f f	Mol.-Konzentration d. Metallhydroxyde	Viscosität
Wasser . . . . .	—	0,008007
$\frac{N}{1,04}$ KOH . . . . .	—	0,008954
$\frac{N}{2,08}$ KOH . . . . .	—	0,008462
100 cm <sup>3</sup> KOH $\left(\frac{N}{1,04}\right)$ + 0,25 g Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	$\frac{M}{40}$	0,009055
100 cm <sup>3</sup> KOH $\left(\frac{N}{2,08}\right)$ + 0,10 g Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	$\frac{M}{100}$	0,008534
100 cm <sup>3</sup> KOH $\left(\frac{N}{1,04}\right)$ + 0,896 g ZnO .	$\frac{M}{9}$	0,009243
100 cm <sup>3</sup> KOH $\left(\frac{N}{1,04}\right)$ + 0,448 g ZnO .	$\frac{M}{18}$	0,009153
100 cm <sup>3</sup> KOH $\left(\frac{N}{1,04}\right)$ + 0,354 g Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\frac{M}{42}$	0,009265
100 cm <sup>3</sup> KOH $\left(\frac{N}{2,08}\right)$ + 0,177 g Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\frac{M}{84}$	0,008943
100 cm <sup>3</sup> KOH $\left(\frac{N}{1,04}\right)$ + 0,1344 g BeO	$\frac{M}{19}$	0,009022
100 cm <sup>3</sup> KOH $\left(\frac{N}{1,04}\right)$ + 0,2325 g BeO	$\frac{M}{11}$	0,009093
100 cm <sup>3</sup> KOH $\left(\frac{N}{2,08}\right)$ + 0,0672 g BeO	$\frac{M}{38}$	0,008509
100 cm <sup>3</sup> KOH $\left(\frac{N}{1,04}\right)$ + 1,4205 g SnO <sub>2</sub>	$\frac{M}{11,5}$	0,009000
100 cm <sup>3</sup> KOH $\left(\frac{N}{1,04}\right)$ + 2,20 g SnO <sub>2</sub> .	$\frac{M}{7}$	0,009124
100 cm <sup>3</sup> KOH $\left(\frac{N}{2,08}\right)$ + 1,1470 g SnO <sub>2</sub>	$\frac{M}{13}$	0,008502
100 cm <sup>3</sup> KOH $\left(\frac{N}{1,04}\right)$ + 1,6965 g PbO	$\frac{M}{13,1}$	0,009008
100 cm <sup>3</sup> KOH $\left(\frac{N}{2,08}\right)$ + 1,131 g PbO .	$\frac{M}{19,7}$	0,00853

Wir haben auch die Zähigkeiten der Hydroxyde von Kupfer, Cadmium, Zink und Silber nach dem Auflösen in Ammoniumhydroxyd bestimmt. Es wurden die folgenden Ergebnisse bei 30° erhalten.

Tabelle 2.

S t o f f	Viscosität	Zunahme der Viscosität %
Wasser . . . . .	0,008007	—
1,08 N-NH <sub>4</sub> OH . . . . .	0,008211	—
2,16 N-NH <sub>4</sub> OH . . . . .	0,008360	—
5,1 N-NH <sub>4</sub> OH . . . . .	0,008694	—
100 cm <sup>3</sup> 1,08 N-NH <sub>4</sub> OH + 0,21 g CuO . .	0,008286	0,9
100 cm <sup>3</sup> 2,16 N-NH <sub>4</sub> OH + 0,42 g CuO . .	0,008582	2,6
100 cm <sup>3</sup> 2,16 N-NH <sub>4</sub> OH + 0,1344 g CdO .	0,008421	0,8
100 cm <sup>3</sup> 5,1 N-NH <sub>4</sub> OH + 0,4032 g CdO . .	0,008875	2,3
100 cm <sup>3</sup> 2,16 N-NH <sub>4</sub> OH + 0,221 g ZnO . .	0,008495	1,5
100 cm <sup>3</sup> 5,1 N-NH <sub>4</sub> OH + 0,441 g ZnO . .	0,008908	2,5
100 cm <sup>3</sup> 5,1 N-NH <sub>4</sub> OH + 0,661 g ZnO . .	0,009007	4,0
100 cm <sup>3</sup> 2,16 N-NH <sub>4</sub> OH + 2,07 g Ag <sub>2</sub> O . .	0,008517	1,6
100 cm <sup>3</sup> 2,16 N-NH <sub>4</sub> OH + 1,717 g Ag <sub>2</sub> O .	0,008631	3,0
100 cm <sup>3</sup> 5,1 N-NH <sub>4</sub> OH + 2,663 g Ag <sub>2</sub> O . .	0,009033	3
100 cm <sup>3</sup> 5,1 N-NH <sub>4</sub> OH + 0,8713 g Ag <sub>2</sub> O .	0,009095	4

Tabelle 3.

S t o f f	Zähigkeit	Zunahme der Zähigkeit %
25 cm <sup>3</sup> Mol. Natrium-Kaliumtartrat + 5 cm <sup>3</sup> $\frac{N}{1,04}$ KOH verdünnt auf 100 cm <sup>3</sup> }	0,009105	—
25 cm <sup>3</sup> Mol. Natrium-Kaliumtartrat + 5 cm <sup>3</sup> $\frac{N}{1,04}$ KOH + 0,378 g CuO verd. auf 100 cm <sup>3</sup> }	0,009246	1,5
25 cm <sup>3</sup> Mol. Natrium-Kaliumtartrat + 5 cm <sup>3</sup> $\frac{N}{1,04}$ KOH + 0,596 g CuO verd. auf 100 cm <sup>3</sup> }	0,009207	1,1

Man glaubt allgemein, daß Kupferhydroxyd in FEHLING'scher Lösung als komplexes Tartrat vorhanden sei.<sup>1)</sup> Die vorstehenden Zähigkeitsmessungen (Tab. 3) zeigen, daß die Zähigkeit eines Gemisches von Natriumtartrat und Kaliumhydroxyd merklich steigt, wenn frischgefälltes Kupferhydroxyd darin gelöst wird.

Wir haben auch in gewissen Fällen das Leitvermögen von Alkalihydroxydlösungen mit und ohne Zusatz des wenig löslichen

<sup>1)</sup> Vgl. MASSON und STEELE, *Journ. Chem. Soc.* 75 (1899), 725.

Hydroxyds gemessen, wobei wir die folgenden Ergebnisse erhielten:

Tabelle 4.

S t o f f	Spez. Leit- vermögen zu 30°	Abnahme des Leitvermögens ‰
$\frac{N}{1,04}$ KOH . . . . .	0,2160	—
$\frac{N}{2,08}$ KOH . . . . .	0,1165	—
$100\text{ cm}^3 \frac{N}{1,04}$ KOH + 0,25 g $\text{Al}_2\text{O}_3$ . .	0,2057	5,5
$100\text{ cm}^3 \frac{N}{2,08}$ KOH + 0,1 $\text{Al}_2\text{O}_3$ . . .	0,1125	3
$100\text{ cm}^3 \frac{N}{1,04}$ KOH + 0,896 g ZnO . .	0,1790	18
$100\text{ cm}^3 \frac{N}{1,04}$ KOH + 0,448 g ZnO . .	0,1969	7
$100\text{ cm}^3 \frac{N}{1,04}$ KOH + 0,354 g $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . .	0,2110	3
$100\text{ cm}^3 \frac{N}{2,08}$ KOH + 0,177 g $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . .	0,1133	3
$100\text{ cm}^3 \frac{N}{1,04}$ KOH + 0,1344 g BeO . .	0,2034	6,5
$100\text{ cm}^3 \frac{N}{1,04}$ KOH + 0,2325 g BeO . .	0,2018	7,5
$100\text{ cm}^3 \frac{N}{2,08}$ KOH + 0,0672 g BeO . .	0,1109	5
$100\text{ cm}^3 \frac{N}{1,04}$ KOH + 2,20 g $\text{SnO}_2$ . .	0,1904	13
$100\text{ cm}^3 \frac{N}{2,08}$ KOH + 1,137 g $\text{SnO}_2$ . .	0,1050	8
$100\text{ cm}^3 \frac{N}{1,04}$ KOH + 1,696 g PbO . .	0,1992	8
$100\text{ cm}^3 \frac{N}{2,08}$ KOH + 1,131 g PbO . .	0,1030	13

Um genau vergleichbare Werte bei Säuren zu erhalten, die sicher wahre Lösungen bilden, haben wir Zähigkeit und Leitvermögen von Kaliumhydroxyd nach Zusatz bekannter Mengen von Bor-, Benzoe- und Chlorwasserstoffsäure gemessen. Folgendes sind die Ergebnisse:

Tabelle 5.

S t o f f		
$100\text{ cm}^3 \frac{N}{1,04} \text{ KOH} + 1,6884 \text{ g Bors. } \left(\frac{M}{3,6}\right)$		$\left\{ \begin{array}{l} \text{Zähigkeit bei } 30^\circ = 0,009495 \\ \text{Spez. Leitverm. bei } 30^\circ = 0,1577 \end{array} \right.$
$100\text{ cm}^3 \frac{N}{1,04} \text{ KOH} + 0,6476 \text{ g Benzoes. } \left(\frac{M}{18,5}\right)$		$\left\{ \begin{array}{l} \text{Viscosität bei } 30^\circ = 0,009037 \\ \text{Spez. Leitverm. bei } 30^\circ = 0,2002 \end{array} \right.$
$100\text{ cm}^3 \frac{N}{1,04} \text{ KOH} + 1,047 \text{ g Bors. } \left(\frac{M}{6}\right)$		$\left\{ \begin{array}{l} \text{Zähigkeit bei } 30^\circ = 0,009037 \\ \text{Spez. Leitverm. bei } 30^\circ = 0,1987 \end{array} \right.$
$100\text{ cm}^3 \frac{N}{1,04} \text{ KOH} + 0,2506 \text{ g Borsäure}$		$\left\{ \begin{array}{l} \text{Zähigkeit bei } 30^\circ = 0,008970 \end{array} \right.$
$100\text{ cm}^3 \frac{N}{1,04} \text{ KOH} + 2,34 \text{ g HCl} \quad . \quad . \quad .$		$\left\{ \begin{array}{l} \text{Zähigkeit bei } 30^\circ = 0,008694 \end{array} \right.$

Die Versuchsergebnisse zeigen, daß bei Zusatz der Hydroxyde von Beryllium, Aluminium, Chrom, Zink, Zinn und Blei zu Kaliumhydroxyd die Zähigkeiten sowohl der normalen wie der halbnormalen Lösungen merklich vermehrt werden. Die Zähigkeit einer normalen Kaliumhydroxydlösung ist etwa 10% größer als die des Wassers, während die Zähigkeit der halbnormalen Alkalilösung 5% größer als die des Wassers ist. Die Zähigkeiten der normalen und der halbnormalen Kaliumchloridlösung sind 0,9872 und 0,9874 bei 25°, bezogen auf die Zähigkeit des Wassers = 1. Es scheint demnach, daß Kaliumhydroxydlösung viel zäher ist als Kaliumchloridlösung, und dies wird auch gestützt durch unsere Versuche über den Zusatz von Chlorwasserstoffsäure zu Kaliumhydroxyd, wobei wir einen Abfall der Zähigkeit fanden. Da demnach die Zähigkeit von Kaliumhydroxyd viel größer ist als die des Wassers, so rief der Zusatz der Metallhydroxyde wie Al, Cr, Be, Zn, Sn, Pb usw. zu Kaliumhydroxyd keine sehr ausgesprochene Vergrößerung der Zähigkeit hervor.

Wenn andererseits die Hydroxyde von Kupfer, Cadmium, Zink und Silber in Ammoniumhydroxyd gelöst werden, beobachten wir eine ausgesprochene Zunahme der Zähigkeit. In diesem Falle ist die Zähigkeit von Ammoniumhydroxyd bei der starken Lösung nur 4% und bei der schwachen Lösung nur 2% größer als die des Wassers. Wenn es möglich wäre, ein verdünnteres Alkali zu benutzen, so würden wir eine deutlichere Zunahme der Zähigkeit bei Zusatz der wenig löslichen Hydroxyde erhalten. Unsere Ergebnisse zeigen, daß bei verdünntem Alkali oder Ammoniak die relative prozentische Steigerung größer ist als bei stärkeren Lösungen; leider sind diese Hydroxyde nur wenig in verdünntem Alkali oder Ammoniak löslich, deswegen müssen ziemlich starke Lösungen mit hohen Zähigkeiten

benutzt werden und demnach ist die Steigerung der Zähigkeit bei Zusatz des wenig löslichen Hydroxyds nicht sehr ausgesprochen.

In früheren Arbeiten<sup>1)</sup> ist gezeigt worden, daß ein Sol von Aluminiumhydroxyd mit 18,9 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /l um etwa 9% größere Zähigkeit besitzt als Wasser, während ein Ferrihydroxyd-Sol mit 11,2 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /l etwa 8% zäher ist als Wasser, ein Sol von Chromhydroxyd mit 3,98 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ /l etwa 14% zäher, Thoriumhydroxyd mit 4,2 g  $\text{ThO}_2$ /l um 2,5% zäher, ein Sol von Cerhydroxyd mit 13,1 g  $\text{CeO}_2$ /l 6% zäher und ein Sol von Kieselsäure mit 12,07 g  $\text{SiO}_2$ /l etwa 6% zäher ist als Wasser. Alle Sole mit Ausnahme des Cerhydroxydsols wurden in der Kälte hergestellt. Bei den in dieser Arbeit mitgeteilten Versuchen ändert sich die Zunahme der Zähigkeit bei Zusatz der wenig löslichen Hydroxyde zu Kaliumhydroxyd von 1—3%, löst man diese Hydroxyde in Ammoniak, so bewegt sich die Zähigkeitszunahme zwischen 1 und 4%. Der Unterschied der Zähigkeiten im ersten und zweiten Fall ist zurückzuführen auf die größere Zähigkeit des Mediums im zweiten Falle. Es muß betont werden, daß diese Hydroxyde hydrophobe Kolloide liefern, und daß eine größere Zunahme der Zähigkeit nicht zu erwarten ist.

Die Messung der Zähigkeiten von Bor- und Benzoesäurelösungen in Alkali zeigen, daß die Zähigkeitszunahme 5% beträgt für M/3,6-Borsäure, 0,9% für M/6-Borsäure und 0,9% für M/18,5-Benzoesäure. Wir waren nicht in der Lage, bei den wenig löslichen Hydroxyden mit größeren Konzentrationen als M/7 zu arbeiten. Bei einer M/7-Stannihydroxydlösung, die in der Hitze hergestellt war, nahm die Zähigkeit um 5% zu, während bei einer M/9-Zinkhydroxydlösung, die in der Kälte bereitet war, die Zunahme 3% betrug, und sich bei einer M/18-Zinkhydroxydlösung auf 2,3% belief. In allen Fällen war die Konzentration des Alkalis normal. Demnach beweisen unsere Versuche entscheidend, daß die Zähigkeit dieser wenig löslichen Hydroxyde von Aluminium, Chrom, Zinn, Zink, Beryllium usw. beim Auflösen in Kaliumhydroxyd viel größer ist, als wenn Borsäure, Benzoesäure o. dgl. dem Alkali zugesetzt werden. Wir können daraus schließen, daß ein Teil der gelösten Hydroxyde sicherlich im Kolloidzustand vorhanden ist. Bei dieser Gelegenheit ist es von Interesse festzustellen, daß die Zähigkeiten von Natrium- oder Kaliumsalzlösungen der organischen Säuren sowie der schwachen

<sup>1)</sup> Journ. phys. Chem. 30 (1926), 1646; Kolloid-Ztschr. 42 (1927), 124; Z. anorg. u. allg. Chem. 168 (1927), 209.

anorganischen Säuren viel größer sind, als die der Salzlösungen von starken Säuren. Es scheint, daß die Anionen von Salzen schwacher Säuren schwerer und vielleicht stärker hydratisiert sind.

Man hat angeführt, daß Chromhydroxyd, das in Kaliumhydroxyd gelöst ist, leicht wieder in Form eines Niederschlags ausfällt, wenn man die Lösung aufbewahrt oder kocht, und daß demnach eine kolloidale Lösung vorliegt. Auch bei anderen Hydroxyden erhält man die Fällung beim Aufbewahren, besonders bei Zink und Beryllium, die sehr schnell beim Stehen Niederschläge abscheiden. Je mehr Hydroxyd im Alkali gelöst ist und je höher die Temperatur, um so eher tritt die Fällung ein. Wir haben wiederholt beobachtet, daß die Zähigkeit der Lösungen eben vor der Fällung viel größer ist als die der ursprünglichen Lösung, und daß die Zähigkeit der klaren Flüssigkeit nach der Fällung sehr vermindert ist; und selbst unterhalb der Zähigkeit der ursprünglichen Kaliumhydroxydlösung liegt.

Leitfähigkeitsmessungen zeigen, daß das Leitvermögen, wenn man die Konzentrationen der Hydroxyde von M/100 auf M/7 ändert, von 3—13% abnimmt mit Ausnahme des Zinkhydroxyds, bei dem in M/9-Lösung eine Leitfähigkeitsabnahme von 18% stattfindet. Diese Ergebnisse sind im allgemeinen in Übereinstimmung mit den Messungen von CHATTERJI und DHAR. Die Leitfähigkeitsabnahme hat zwei Ursachen: 1. Adsorption von Alkali durch das wenig lösliche Hydroxyd für seine Peptisation und 2. Entfernung der OH'-Ionen und ihr Ersatz durch Aluminat, Chromit, Stannat und ähnliche Ionen. Diese haben eine geringere Beweglichkeit als diese OH'-Ionen. Eine M/6- und M/3,6-Borsäure ruft Leitfähigkeitsänderungen von 8% und 27% hervor, während eine M/18,5-Benzoesäure eine Abnahme der Leitfähigkeit um 7,4% bedingt. Mehr oder weniger ähnliche Abnahmen der Leitfähigkeit wurden beobachtet bei den wenig löslichen Hydroxyden, wenn man sie in Kaliumhydroxyd löst.

Die Mehrzahl der Forscher auf diesem Gebiet sind der Meinung, daß Chromhydroxyd in Alkalilösung hauptsächlich im Kolloidzustand vorhanden ist. Unsere vorstehenden Versuchsergebnisse zeigen jedoch, daß die Viscositätszunahme beim Chromhydroxyd wenig deutlicher ist als beim Aluminiumhydroxyd, die Zahlen der Leitfähigkeit aber sind in den beiden Fällen mehr oder weniger übereinstimmend. Wir schließen demnach, daß auch die anderen Hydroxyde zum Kolloid im Alkali gelöst sein müssen, wenn Chromhydroxyd im Kolloidzustand vorhanden ist.

Unsere Ergebnisse mit Ammoniumhydroxyd zeigen entscheidend, daß die Hydroxyde von Kupfer, Cadmium, Zink und Silber zum Teil im Kolloidzustand als negativ geladene Hydroxydsalze neben Ammoniakkomplexen auftreten. Bei der FEHLING'schen Lösung befindet sich auch ein Teil des Cuprihydroxyds im Kolloidzustand. Wir sind der Meinung, daß in diesen Fällen das Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Zuständen durch das Massenwirkungsgesetz beherrscht wird. Wenn eine große Menge von starkem Alkali- oder Ammoniumhydroxyd vorhanden ist, so tritt ein größerer Teil des Stoffes als Komplex auf und nicht als Sol. Es scheint, daß Bleihydroxyd zum größeren Teil als Plumbit echt gelöst ist, und daß weniger davon sich im Kolloidzustand befindet als bei den übrigen Hydroxyden.

Diese Folgerungen sind sehr gestützt worden durch ultramikroskopische Prüfungen der klaren Lösungen. Bei Verwendung eines Ultramikroskops von ZEISS mit starker Vergrößerung konnten wir in allen Fällen die Kolloidteilchen beobachten.

Die bisher vorhandenen Methoden zur Bestimmung der Natur von Komplexsalzen sind alle irreführend, weil wir die stillschweigende Annahme machen, daß ein wenig löslicher Stoff, der nach dem Lösen nicht die charakteristischen Ionenreaktionen zeigt, im Komplexzustand vorhanden ist; es ist aber vollkommen klar, daß derselbe Stoff im Kolloidzustand auch nicht die charakteristischen Ionen zeigen würde. Demnach sind wir der Meinung, daß bei vielen dieser sogenannten Komplexsalzlösungen der wenig lösliche Stoff zum Teil im Kolloidzustand vorhanden ist. In einer späteren Arbeit werden wir die Ergebnisse quantitativer Versuche mit dem Ultramikroskop mitteilen und ebenso Zähigkeitsmessungen an Lösungen von  $\text{AgCl}$  in  $\text{KCl}$ ,  $\text{AgCNS}$  und  $\text{CuCNS}$  in  $\text{KCNS}$  und anderen komplexen Stoffen.

#### Zusammenfassung.

1. Zähigkeitsmessungen zeigen, daß bei Zusatz der Hydroxyde von Be, Al, Cr, Zn, Sn und Pb zu  $\text{KOH}$  die Zähigkeiten einer normalen und halbnormalen Lösung merklich gesteigert werden.

2. Wenn die Hydroxyde von Cu, Cd, Zn und Ag zu Ammoniaklösung zugesetzt werden, beobachtet man eine deutliche Zunahme der Zähigkeit.

3. Bei Zusatz von Bor- und Benzoesäure zu  $\text{KOH}$ -Lösungen findet eine kleine Zunahme der Zähigkeit statt, und bei Zusatz von  $\text{HCl}$  tritt eine Abnahme der Zähigkeit ein. Die Zähigkeitszunahme

bei Bor- und Benzoesäure ist geringer als bei Zusatz der Hydroxyde von Be, Al, Cr, Zn, Sn und Pb zu Kaliumhydroxydlösung.

4. Es findet eine geringe Abnahme des spezifischen Leitvermögens von KOH statt, wenn die Hydroxyde von Be, Al, Cr, Zn, Sn und Pb zugesetzt werden.

5. Die angeführten Ergebnisse zeigen, daß die Hydroxyde von Be, Al, Cr, Zn, Sn und Pb in KOH und die Hydroxyde von Cu, Cd, Zn und Ag in  $\text{NH}_4\text{OH}$  zum Teil im Kolloidzustand vorhanden sind.

*Allahabad (Indien), Allahabad University, Chemisches Laboratorium.*

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Februar 1928.

---

## Reaktionen im festen Zustande bei höheren Temperaturen.

### IV. Mitteilung.

#### Über die bei Reaktionen zwischen basischen und sauren Oxyden und Carbonaten auftretenden Verbindungen und über die Art der Verbindungsbildung.

VON WILHELM JANDER.

Mit 2 Figuren im Text.

Während die dritte Mitteilung<sup>1)</sup> über Reaktionen im festen Zustande Auskunft über mögliche Gleichgewichte gegeben hatte, hatte sich die erste und zweite Mitteilung<sup>2)</sup> mit der Kinetik beschäftigt, um näher in den Mechanismus dieser Reaktionen hineinzukommen. Dabei konnte gezeigt werden, daß auf alle bis jetzt untersuchten Systeme sich die Diffusionsgesetze anwenden lassen. Sowohl die isotherme Reaktionsgeschwindigkeit als auch dessen Temperaturkoeffizient gehorchte den Gesetzmäßigkeiten, die man mit Hilfe der allgemeinen Diffusionen erhalten hatte. Wir hatten gezeigt, daß die Reaktionen im allgemeinsten Sinne in der Weise zustandekommen, daß zunächst die beiden festen Komponenten an den Berührungsflächen miteinander reagieren, daß dadurch eine Reaktionsschicht entsteht, und daß dann zur weiteren Reaktion die beiden oder eine Komponenten durch diese Schicht hindurchdiffundieren müssen. Über die Art dieser Diffusion und die bei den untersuchten Systemen auftretenden Verbindungen waren noch keine eindeutigen Aussagen gemacht worden. Hierüber soll in dieser Mitteilung berichtet werden.

Wir hatten in der ersten Mitteilung zwei voneinander abweichende Möglichkeiten gegeben, wie die Diffusion der einzelnen Komponenten durch die Reaktionsschicht zustande kommen kann. Einmal besteht keine Löslichkeit der Reaktionsteilnehmer in der Verbindung. Dann müßte etwa die Diffusion in der Weise vor sich gehen, daß an der Berührungsstelle der Verbindung mit der einen

<sup>1)</sup> *Z. anorg. u. allg. Chem.* **168** (1927), 113.

<sup>2)</sup> *Z. anorg. u. allg. Chem.* **163** (1927), 1; **166** (1927), 31.

Komponente, A, diese den anderen Bestandteil der Verbindung, die Komponente B, entreißt. Das aus der Verbindung freiwerdende A nimmt dem dahinterliegenden Molekül AB wieder das B weg und so fort bis zum anderen Ende der Reaktionsschicht, wo dann ein freigewordenes A sich mit einem noch nicht reagiertem B verbindet. Diese Vorstellung ist nicht sehr befriedigend, da dann außerordentlich langsame Reaktion zu erwarten wäre.

Die zweite Vorstellung, die zu demselben mathematischen Ausdruck führte, ist plausibler. Bei dieser ist aber Voraussetzung, daß in der Reaktionsschicht, also bei Reaktionen zwischen sauren und basischen Oxyden, in der Verbindung, die eine oder beide Komponenten sich ein wenig lösen, also Mischkristalle zu bilden vermögen. Dann kann ein gewöhnliches Konzentrationsgefälle des diffundierenden Teils in der Reaktionsschicht angenommen werden, woraus sich zwanglos die Diffusionsgesetze ableiten lassen. Diese Voraussetzung muß bewiesen werden können.

Eine dritte Vorstellung wäre noch möglich. Es findet gar keine Diffusion der Komponenten durch die Reaktionsschicht statt. Dann wäre außer der Anfangsreaktion Umsetzung nur möglich, wenn die Reaktionsschicht dauernd zerreißt und dadurch die Möglichkeit gegeben ist, daß die Körner der Komponenten immer wieder zusammen treffen. Die Durchrechnung eines solchen Vorganges ergab aber, daß, wenn die Zerreißgeschwindigkeit für die Reaktion maßgebend ist, der Temperaturkoeffizient ein anderer sein muß, wie gefunden. Wenn dagegen die eigentliche Reaktion bestimmend für die Geschwindigkeit ist, muß der mathematische Ausdruck für den isothermen Vorgang ein anderer sein. Diese dritte Vorstellung dürfte deshalb für die langsamen Reaktionen kaum diskutabel sein, dagegen kann sie für die explosionsartig verlaufenden in Frage kommen.

Es kam also im wesentlichen darauf an, zu entscheiden, wie die Diffusion innerhalb der Reaktionsschicht vor sich geht. Diese Entscheidung kann getroffen werden, wenn man findet, daß im Reaktionsprodukt, d. h. bei den zu untersuchenden Systemen in der sich bildenden Verbindung, das Molverhältnis der Komponenten genau nach einfachen Zahlen ist oder nicht. Zugleich mit dieser Untersuchung kam es darauf an zu prüfen, ob bei den Verbindungsbildungen nur eine oder mehrere Verbindungen auftreten können.

Die Untersuchungsmethode konnte dabei vorläufig nur eine rein chemische sein. Man erhitzt die Komponenten in den verschiedensten

Mischungsverhältnissen längere Zeit auf geeignete Temperaturen und analysiert das Reaktionsprodukt auf den Gehalt an freien und gebundenen Komponenten. Dieses Verfahren hat einen Nachteil, wenn aus dem Reaktionsprodukt durch irgendwelche Lösungsmittel die freien Komponenten herausgelöst werden, während die Verbindung als Rückstand zurückbleibt. Man kann in diesem Falle nicht sagen, ob die zurückbleibende Verbindung tatsächlich die einzige ist, die entsteht, und ob nicht bei bestimmten Mischungsverhältnissen eine andere auftritt, aus der durch die angewandten Reagenzien so viel von den Bestandteilen herausgelöst wird, daß zum Schluß nur die schon gefundene zurückbleibt. Dieser Nachteil muß bei den chemischen Methoden in Kauf genommen werden. Das für die Art der Reaktionen im festen Zustand Wesentliche, die Untersuchung, ob in den Verbindungen die eine oder andere Komponente sich löst, bleibt hierdurch unberührt.

Im folgenden sollen zunächst die einzelnen Systeme abgehandelt werden; dann schließen sich die daraus gezogenen Folgerungen an.

#### Das System $\text{BaCO}_3 + \text{WO}_3$ .

Da die Erdalkalicarbonate sich analytisch besser verwerten lassen als die Oxyde, so wurden stets diese herangezogen. Zur Untersuchung gelangten Mischungen von einem Molverhältnis 5:1 bis 1:5. Die Bestimmung wurde in der Weise durchgeführt, daß abgewogene, in ihrer Zusammensetzung bekannte und wasserfreie Gemische von  $\text{BaCO}_3$  und  $\text{WO}_3$  in einem Platinschiffchen 2 Stunden in einem elektrischen Öfchen auf etwa  $700^\circ$  erhitzt wurden. Dabei wurde kohlenensäurehaltiger Sauerstoff über das Gemisch geleitet, um irgendwelche Reduktion der Wolframsäure und eine wenn auch nur spurenweise Zersetzung des Bariumcarbonats zu vermeiden. Die Wiederwägung nach Beendigung des Versuches ergab den Gehalt an abgegebener Kohlensäure und damit an gebundenem Bariumoxyd. Das Gemisch wurde nun mit verdünntem Ammoniak erschöpfend behandelt, in dem nur die freie Wolframsäure löslich ist. Die Bestimmung der in Lösung gegangenen Wolframsäure, also der freien, ergab zugleich mit dem bekannten Gesamtgehalt auch den der in Reaktion getretenen. Zur Kontrolle wurde außerdem bei einzelnen Mischungen der Rückstand mit ammonacetathaltiger Essigsäure behandelt, um das Bariumcarbonat herauszulösen, das zurückbleibende Bariumwolframat von mehreren Versuchen zusammengenommen und der Analyse unterworfen. Auf diese Weise hatte man zwei von-

einander unabhängige Methoden zur Bestimmung des Verhältnisses  $\text{BaO}:\text{WO}_3$  in dem reagierten Teil des Gemisches.

Tabelle 1.

Molverh. in ursprünglicher Mischung $\text{BaCO}_3:\text{WO}_3$	Abgegebene Menge $\text{CO}_2$ in %	In Reaktion getreten		Molverh. der Verbind. $\text{BaO}:\text{WO}_3$	Analyse des unlöslichen Teils		Molverh. der Verbind. $\text{BaO}:\text{WO}_3$
		BaO in %	$\text{WO}_3$ in %		BaO in %	$\text{WO}_3$ in %	
5:1	3,29	11,48	17,44	1:1,007			
5:1	3,10	10,81	17,19	1:1,05			
3:1	3,10	10,81	16,55	1:1,01	39,1	60,8	1:1,03
3:1	2,89	10,08	15,89	1:1,04			
1:1	2,56	9,00	15,50	1:1,15			
1:1	2,96	10,33	15,80	1:1,01			
1:3	2,48	8,71	14,91	1:1,14	38,8	61,0	1:1,04
1:3	2,58	9,06	14,38	1:1,06			
1:5	1,39	4,85	9,22	1:1,26			
1:5	1,25	4,35	6,96	1:1,06			

In Tabelle 1 sind die Versuchsergebnisse aufgezeichnet, und zwar finden sich in der ersten Reihe das Molverhältnis des Ausgangsproduktes, in den nächsten die analytischen Daten nach der Reaktion mit dem berechneten Molverhältnis und in den letzten die Analysen des in Ammoniak und Essigsäure unlöslichen Teils. Man sieht, daß trotz starker Veränderung des Verhältnisses in dem Ausgangsmaterial stets nur das normale Wolframat,  $\text{BaWO}_4$ , entsteht, ein Befund, der mit der Kenntnis der Wolframate aus dem Schmelzfluß übereinstimmt.<sup>1)</sup> Weiterhin erkennt man aber auch, daß die Wolframsäure immer etwas im Überschuß vorhanden ist, und zwar steigt das Verhältnis mit wachsender Menge Wolframsäure des Ausgangsmaterials deutlich an. Während es bei 5:1 und 3:1 im Mittel nur 1:1,03 ist, beträgt es bei 1:1 und 1:3 schon 1:1,08 und bei 1:5 sogar 1:1,16. Wenn auch die Schwankungen, hervorgerufen durch die hohen Versuchsfehler, noch recht beträchtlich sind, so ist doch der Anstieg eindeutig. Wir müssen aus diesem Befund den Schluß ziehen, daß Wolframsäure ein wenig sich im Bariumwolframat zu lösen vermag. Wie diese Lösung vor sich geht, ob es reine Mischkristalle sind, oder ob eine Art Polywolframat entsteht, das sich in dem normalen Salz löst, mag dahingestellt bleiben. Das letztere dürfte aber das wahrscheinlichere sein. Auch über die Größe der Löslichkeit läßt sich noch keine Aussagen machen.

<sup>1)</sup> R. ABEGG, Handbuch der anorg. Chem. IV, 1. II. 817 u. 833.

**Das System  $\text{BaCO}_3 + \text{MoO}_3$ .**

Da die Molybdänsäure bei den Temperaturen, bei denen Bariumcarbonat mit ihr mit hinreichender Schnelligkeit reagiert, nicht unmerklich flüchtig ist, konnte hier nur die Analyse der auftretenden Verbindung durchgeführt werden. Es wurden die Gemische etwa zwei Stunden auf  $650^\circ$  erhitzt, nach dem Abkühlen erschöpfend mit verdünntem Ammoniak und dann mit ammonacetathaltiger Essigsäure behandelt, um die freie Molybdänsäure und das Bariumcarbonat zu lösen, getrocknet und der Analyse unterworfen. Die Trennung von Barium und Molybdän konnte in eleganter Weise durch Sublimation der Molybdänsäure in Salzsäuredampf unterhalb dunkler Rotglut durchgeführt werden.<sup>1)</sup> Der Rückstand bei der Sublimation besteht aus Bariumchlorid, das gewogen, zur Kontrolle in Wasser gelöst, in dem es eine völlig klare Lösung bilden muß, und das Barium als Bariumsulfat bestimmt wurde. Das Sublimat wurde in Wasser aufgefangen, in einer Platinschale zur Trockne eingedampft, vorsichtig erhitzt und als  $\text{MoO}_3$  bestimmt.

Tabelle 2.

Molverh. in ursprüngl. Misch. $\text{BaCO}_3 : \text{MoO}_3$	Gehalt des unlöslichen Teils an		Molverh. der Verbindung $\text{BaO} : \text{MoO}_3$
	BaO in Proz.	$\text{MoO}_3$ in Proz.	
5 : 1	51,5	48,6	1 : 1,00
5 : 1	51,1	48,9	1 : 1,02
1 : 1	50,3	49,2	1 : 1,04
1 : 1	50,9	48,8	1 : 1,02
1 : 5	50,7	49,3	1 : 1,03
1 : 5	50,0	49,8	1 : 1,06

Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 2. Ebenso wie bei dem System  $\text{BaCO}_3 + \text{WO}_3$  entsteht auch hier nur das normale Molybdat,  $\text{BaMoO}_4$ . Aus dem Schmelzfluß ist ebenfalls bis jetzt nur diese bekannt.<sup>2)</sup> Das Verhältnis  $\text{BaO} : \text{MoO}_3$  ist stets kleiner als 1. Es löst sich demnach in der Verbindung ein wenig Molybdänsäure auf.

**Das System  $\text{CaCO}_3 + \text{WO}_3$ .**

Die Untersuchung dieses Systems geschah in gleicher Weise wie bei  $\text{BaCO}_3 + \text{WO}_3$ , nur daß hier das herübergeleitete Gas aus Luft mit 10% Kohlensäure bestand, um eine Dissoziation des  $\text{CaCO}_3$

<sup>1)</sup> R. ABEGG, Handbuch d. anorg. Chem. IV, 1, II. 507.

<sup>2)</sup> R. ABEGG, Handbuch d. anorg. Chem. IV. 1, II. 616 u. 648.

zu vermeiden. Die einzelnen Gemische wurden zwei Stunden auf 600° erhitzt.

Tabelle 3.

Molverh. in ursprüngl. Misch. CaCO <sub>3</sub> : WO <sub>3</sub>	Abgegeb. Menge CO <sub>2</sub> in Proz.	In Reaktion getreten		Molverh. der Verbind. CaO : WO <sub>3</sub>
		CaO in Proz.	WO <sub>3</sub> in Proz.	
5 : 1	3,40	4,34	18,05	1 : 1,005
5 : 1	2,64	3,37	14,63	1 : 1,03
1 : 5	1,35	1,72	7,88	1 : 1,11
1 : 5	1,28	1,63	7,10	1 : 1,05

In Tabelle 3 sind die Resultate aufgezeichnet, wobei die Kontrollanalysen des Rückstandes nicht mit aufgenommen wurden. Sie stimmten innerhalb der Fehlergrenzen mit den hier aufgeführten überein. Auch hier bildet sich, wie ebenfalls aus den Darstellungsmethoden der Calciumwolframate aus dem Schmelzfluß bekannt ist<sup>1)</sup>, nur das normale Wolframat, CaWO<sub>4</sub>. Dieses ist befähigt, Wolframsäure in geringem Maße zu lösen. Wie groß die Löslichkeit ist, kann noch nicht angegeben werden, da die Versuchsfehler bei der angewandten Methode zu groß sind.

#### Die Systeme PbO + WO<sub>3</sub> und PbO + MoO<sub>3</sub>.

Bei diesen Systemen wurden Gemische von 1:10 und 10:1 Molprozenten etwa eine Stunde auf 600—650° erhitzt, das Reaktionsprodukt mehrmals nacheinander erschöpfend mit ammonacetathaltiger Essigsäure und verdünntem Ammoniak behandelt, um die freie Wolframsäure bzw. Molybdänsäure und das nicht reagierte Bleioxyd zu lösen, und die gebildete Verbindung bei 120° getrocknet und analysiert. Dabei wurde beim Bleiwolframat abgewogene Mengen mit konzentrierter Salpetersäure behandelt, eingedampft, bei 120° getrocknet, die Prozedur wiederholt, mit verdünnter Salpetersäure aufgenommen und das gelöste Blei abfiltriert. Der Rückstand, der aus fast reiner Wolframsäure besteht, wurde in Ammoniak gelöst, wobei ein sehr geringer Rest von unzersetztem Bleiwolframat zurückblieb. Nach Filtration wurde dieser in gleicher Weise behandelt wie der Hauptteil, und die einzelnen Lösungen zu den dazugehörigen Filtraten gefügt. Das Blei wurde als Bleisulfat, das Wolfram als Wolframsäure bestimmt.

Die Analyse des Bleimolybdats geschah in der Weise, daß in konzentrierter Salpetersäure gelöst, neutralisiert und mit Schwefel-

<sup>1)</sup> R. ABEGG, Handbuch d. anorg. Chem. IV. 1, II. 816 u. 832.

ammon das Blei gefällt wurde. Bestimmt wurde hier nur das Blei als Bleisulfat.

Die Ergebnisse finden sich in den Tabellen 4 und 5. Daraus geht hervor, daß der in Essigsäure und Ammoniak unlösliche Teil aus dem normalen Salzen,  $\text{PbWO}_4$  und  $\text{PbMoO}_4$ , besteht, und daß diese befähigt sind Bleioxyd in geringem Maße zu lösen.

Tabelle 4.

Molverh. in urspr. Mischung $\text{PbO} : \text{MoO}_3$	Gehalt des unlöslichen Teils an		Molverh. der Verbindung $\text{PbO} : \text{WO}_3$
	PbO in Proz.	$\text{WO}_3$ in Proz.	
10 : 1	50,4	49,4	1,06 : 1
10 : 1	50,1	49,0	1,06 : 1
1 : 10	49,3	50,6	1,01 : 1
1 : 10	49,4	50,8	1,01 : 1

Tabelle 5.

Molverh. in urspr. Mischung $\text{PbO} : \text{WO}_3$	Gehalt des unlöslichen Teils an		Molverh. der Verbindung $\text{PbO} : \text{MoO}_3$
	PbO in Proz.	$\text{MoO}_3$ in Proz.	
5 : 1	62,5	37,5	1,08 : 1
5 : 1	62,7	37,3	1,08 : 1
1 : 10	61,0	39,0	1,01 : 1
1 : 10	61,5	38,5	1,03 : 1

Bei beiden Systemen sind die Zustandsdiagramme  $\text{PbO}-\text{PbWO}_4$  und  $\text{PbO}-\text{PbMoO}_4$  bekannt. JÄGER und GERMS<sup>1)</sup> fanden, daß aus dem Schmelzfluß je zwei Verbindungen,  $2\text{PbO} \cdot \text{WO}_3$ ,  $\text{PbO} \cdot \text{WO}_3$  und  $2\text{PbO} \cdot \text{MoO}_3$ ,  $\text{PbO} \cdot \text{MoO}_3$ , auskristallisieren. Es sind demnach bei der Reaktion im festen Zustand und bei der nachherigen chemischen Behandlung die Verbindungen  $2\text{PbO} \cdot \text{WO}_3$  und  $2\text{PbO} \cdot \text{MoO}_3$  nicht gefunden worden. Ob diese beiden Verbindungen im festen Zustande nicht entstehen, oder ob sie durch Essigsäure unter Bildung des normalen Salzes zersetzt werden, kann nicht einwandfrei nachgewiesen werden. Schmilzt man Gemische von PbO und  $\text{WO}_3$  bzw.  $\text{MoO}_3$  im Molverhältnis 2 : 1 zusammen, so wird zwar so gut wie gar kein Blei durch Essigsäure gelöst. Dieser Befund ist aber nicht beweisend, da die im festen Zustand entstandenen Verbindungen schneller reagieren können als die aus dem Schmelzfluß.

<sup>1)</sup> F. M. JÄGER u. H. C. GERMS, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 119 (1921), 145.  
*Z. anorg. u. allg. Chem.* Bd. 174.

Mischkristallbildung haben JÄGER und GERMS nicht beobachtet. Da aber die Untersuchungen von geringen Zusätzen zu den reinen Komponenten unterblieben (sie fangen mit 10% Zusatz an), kann aus dem Diagramm nicht geschlossen werden, daß der hier gemachte Befund geringer Löslichkeit von Bleioxyd in den Verbindungen falsch ist. Die chemische Methode dürfte in diesem Falle besser sein als die Thermoanalyse.

#### Das System $\text{BaCO}_3 + \text{SiO}_2$ .

Hier liegen schon Untersuchungen von KRAUSE und WEYL<sup>1)</sup> vor, die fanden, daß bei Überschuß von Bariumcarbonat der Reaktionsteil der Verbindung  $2\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$  zustrebt, und daß bei Überschuß von Quarz das Umsetzungsprodukt keinem einfachen Verhältnis entspricht. Meist ist das Verhältnis  $\text{BaO} : \text{SiO}_2$  etwas kleiner als eins. Bis auf das letztere konnten wir das Ergebnis bestätigen.<sup>2)</sup> Aus dem Zustandsdiagramm, das von ESKOLA aufgestellt wurde<sup>3)</sup>, geht hervor, daß aus dem Schmelzfluß die Verbindungen  $2\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $2\text{BaO} \cdot 3\text{SiO}_2$  und  $\text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2$  auskristallisieren, Mischkristalle sollen nur die beiden letzteren Verbindungen miteinander bilden.

Unsere Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt: Gemische von Quarz und Bariumcarbonat verschiedener Zusammensetzung wurden einige Stunden bis zu drei Tagen auf  $950^\circ$  erhitzt. Dabei bildet sich ein Silicat, das schon durch Wasser leicht zersetzt wird, und in dem der Gehalt an Barium durch Titration mit Salzsäure bestimmt werden kann, wenn man in kohlendioxidfreier Atmosphäre arbeitet. Als Indicator hat Phenolphthalein zu dienen. Die Bestimmung läßt sich durchführen, wenn das Reaktionsprodukt in einen Erlenmeyerkolben eingewogen wird, der einen dreifach durchbohrten Gummistopfen enthält. Durch die eine Bohrung führt die Titrationsbürette, durch die zweite ein Natronkalkrohr, durch die dritte ein Tropftrichter. Nachdem durch langsames Durchleiten von Luft auf dem Wege Natronkalkrohr-Kolben-Tropftrichter die Kohlensäure der Luft völlig verdrängt ist, läßt man ausgekochtes, heißes, mit Phenolphthalein versetztes Wasser einfließen, erhitzt etwa eine halbe Stunde auf  $90^\circ$  und titriert nach dem Abkühlen.

<sup>1)</sup> H. F. KRAUSE u. W. WEYL, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **163** (1927), 355.

<sup>2)</sup> Die hier gemachten Versuche wurden durchgeführt, bevor die Arbeit von H. F. KRAUSE u. W. WEYL erschien.

<sup>3)</sup> *Sill. Journ.* **204** (1922), 331.

Die in Reaktion getretene Kieselsäure ermittelte man, indem in verdünnter Salzsäure das unzersetzte Bariumcarbonat gelöst und das gebildete Bariumsilicat zersetzt wurde, die reagierte Kieselsäure in 5%iger Sodalösung gelöst und die nicht reagierte Quarzmenge, die von den angewandten Reagenzien nicht angegriffen wird, bestimmt wurde. Außerdem führte man eine Gesamtkieselsäurebestimmung durch. Schließlich wurde zur Kontrolle des öfteren die in Salzsäure und Soda gegangene Kieselsäure bestimmt. Diese Methode ist besser als die von KRAUSE und WEYL<sup>1)</sup> angegebene, die nur die in Soda gelöste Kieselsäure ermittelten und die in Salzsäure kolloid gelöste vernachlässigten. Hierauf dürften auch wohl die kleinen Unterschiede zwischen meinen Versuchen und denen von KRAUSE und WEYL zurückzuführen sein.

Tabelle 6.

Molverh. in ursprüngl. Misch. $\text{BaCO}_3 : \text{SiO}_2$	In Reaktion getretene Menge		Molverh. des reagierten Teils $\text{BaO} : \text{SiO}_2$
	BaO in Proz.	$\text{SiO}_2$ in Proz.	
5 : 1	10,65	2,18	1,91 : 1
5 : 1	5,90	1,26	1,83 : 1
3 : 1	9,91	2,30	1,68 : 1
1 : 1	31,2	8,20	1,48 : 1
1 : 1	26,6	6,60	1,45 : 1
1 : 3	13,20	4,30	1,20 : 1
1 : 5	17,90	6,40	1,09 : 1
1 : 5	16,50	6,00	1,08 : 1

In Tabelle 6 sind die Versuchsergebnisse wiedergegeben. Man sieht, daß mindestens zwei Verbindungen im festen Zustande auftreten können. Bei Überschuß von Bariumcarbonat ist in der Hauptsache das Orthosilicat entstanden, bei Überschuß von Quarz das Metasilicat. Ob noch weitere Verbindungen vorkommen können, wie das aus dem Schmelzfluß auskristallisierende  $2\text{BaO} \cdot 3\text{SiO}_2$  oder  $\text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ , kann nicht entschieden werden. Dazu ist die bei noch größeren Verhältnissen durchgeführten Analysen mit zu starken Fehlermöglichkeiten verknüpft. Ob irgendeine Lösung der einen oder anderen Komponente im Reaktionsprodukt möglich ist, wie das bei den anderen Systemen nachgewiesen werden konnte, ist hier wegen des Auftretens von zwei Verbindungen nicht feststellbar.

### Folgerungen.

Wir haben gesehen, daß bei den untersuchten Systemen, bei denen mit großer Wahrscheinlichkeit nur eine Verbindung auftritt,

<sup>1)</sup> H. F. KRAUSE u. W. WEYL, l. c.

eine Komponente stets im Reaktionsprodukt im Überschuß vorhanden ist. Wie dieser Überschuß zustande kommt, kann nicht mit Gewißheit angegeben werden. Wahrscheinlich dürfte er auf Bildung einer Polyverbindung und Lösung dieser in der normalen Verbindung beruhen.

In Tabelle 7 sind die gefundenen Resultate zusammengestellt.

Tabelle 7.

System	Verbindung	Kompon., die sich in Verb. löst	Beginn merkl. Reakt.	Kompon., der der Reaktionsbeg. eigent. ist
$\text{BaCO}_3 + \text{WO}_3$	$\text{BaWO}_4$	$\text{WO}_3$	$300^\circ$	$\text{WO}_3$
$\text{CaCO}_3 + \text{WO}_3$	$\text{CaWO}_4$	$\text{WO}_3$	$600^\circ$	?
$\text{BaCO}_3 + \text{MoO}_3$	$\text{BaMoO}_4$	$\text{MoO}_3$	$400^\circ$	$\text{MoO}_3$
$\text{PbO} + \text{WO}_3$	$\text{PbWO}_4$	$\text{PbO}$	$480^\circ$	$\text{PbO}$
$\text{PbO} + \text{MoO}_3$	$\text{PbMoO}_4$	$\text{PbO}$	$460^\circ$	$\text{PbO}$
$\text{BaCO}_3 + \text{SiO}_2$	$\text{Ba}_2\text{SiO}_4, \text{BaSiO}_3$	$\text{SiO}_2(?)$	$700^\circ$	$\text{SiO}_2$

Dabei sind außer den bei den Reaktionen im festen Zustande auftretenden Verbindungen und der sich lösenden Komponenten in den beiden letzten Reihen der Beginn merklicher Reaktion und die Komponente, der diesem Reaktionsbeginn eigentümlich ist, aufgezeichnet.

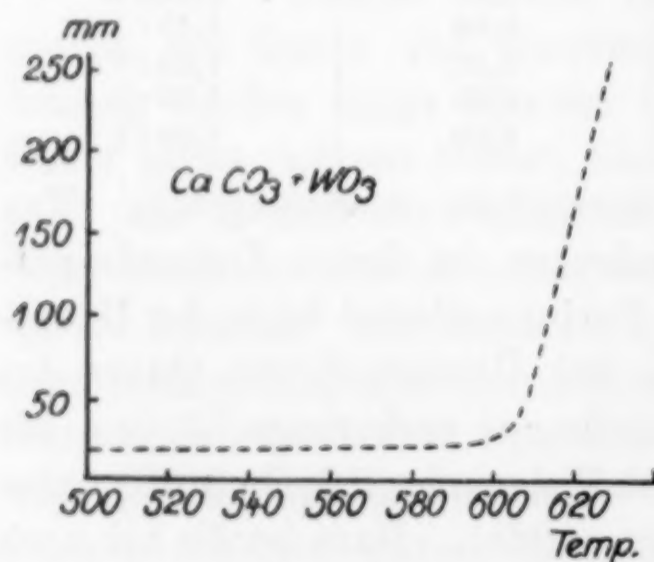


Fig. 1.

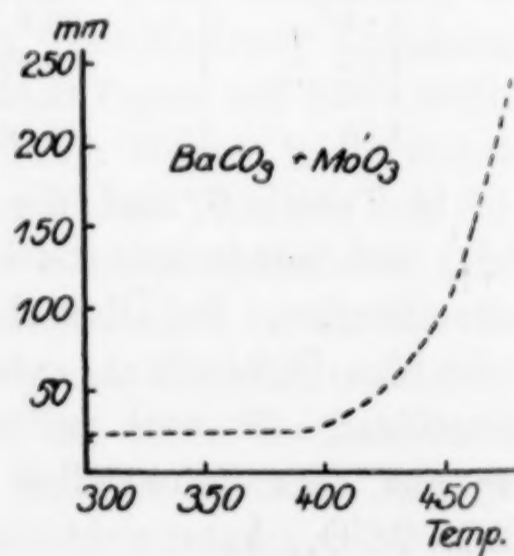


Fig. 2.

Zu dem letzteren ist folgendes zu bemerken: TAMMANN<sup>1)</sup> fand, daß Wolframsäure mit  $\text{BaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Fe}$  bei etwa  $300^\circ$  reagiert, bei einer Temperatur, bei der Wolframsäure anfängt, zusammenzubacken. Dagegen soll mit  $\text{CaCO}_3$  der Beginn merklicher Reaktion erst bei  $510^\circ$  liegen. Dieser Befund wurde von uns nachgeprüft. Da bei der Umsetzung Gas entweicht, eignet sich zur Bestimmung des Reaktionsbeginns am besten die Aufnahme einer Temperaturdruckkurve.<sup>2)</sup> Das Ergebnis findet sich in Figur 1, aus der hervorgeht, daß merkliche Reaktion bei etwa  $600^\circ$  eintritt.

<sup>1)</sup> G. TAMMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. 149 (1925), 21.

<sup>2)</sup> Z. anorg. u. allg. Chem. 163 (1927), 16.

Molybdänsäure reagiert nach TAMMANN mit  $\text{MgO}$ ,  $\text{BeO}$ ,  $\text{CaO}$  bei  $400\text{--}425^\circ$ , während es mit  $\text{BaCO}_3$  von  $660^\circ$  an in Reaktion treten soll.<sup>1)</sup> Letzteres konnte von uns nicht bestätigt werden, vielmehr liegt der Beginn merklicher Reaktion, wie die Temperaturdruckkurve in Figur 2 zeigt, bei etwa  $400^\circ$ , also auch bei der der Molybdänsäure eigentümlichen Temperatur.

Bleioxyd reagiert mit  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$  bei  $460\text{--}500^\circ$ .<sup>1)</sup>

Aus der Zusammenstellung ergibt sich das interessante Resultat, daß im großen und ganzen Lösungsvermögen und merklicher Temperaturbeginn einander parallel verlaufen. Während im  $\text{BaWO}_4$  sich die  $\text{WO}_3$ , im  $\text{BaMoO}_4$  die  $\text{MoO}_3$  ein wenig lösen und der Reaktionsbeginn bei einer Temperatur liegt, die der  $\text{WO}_3$  bzw.  $\text{MoO}_3$  zuzuschreiben ist, löst sich im  $\text{PbWO}_4$  und  $\text{PbMoO}_4$  etwas  $\text{PbO}$ , und dementsprechend fängt auch die Reaktion bei der dem Bleioxyd eigentümlichen Temperatur an, merklich zu werden. Eine Ausnahme bildet das System  $\text{CaCO}_3 + \text{WO}_3$ , dessen Reaktionsbeginn bei  $600^\circ$  liegt, einer Temperatur, die keiner Komponente zugewiesen werden kann. Ein solches Herausfallen kommt aber, wie aus TAMMANN's Untersuchungen<sup>2)</sup> hervorgeht, häufiger vor.

Aus diesen Befunden können wir drei Grundbedingungen herauslesen, die zur Einleitung und Fortführung einer Reaktion im festen Zustande notwendig sind:

1. Die eine der beiden Komponenten, die miteinander reagieren können, muß sich im Zustande innerer Diffusion befinden.

2. Diese muß befähigt sein, sich in der Reaktionsschicht etwas zu lösen.

3. Die zweite Komponente muß so weit aufgelockert sein, daß sie mit der ersten reagieren kann.

Dieses Gesetz gilt zunächst fest nur für die hier untersuchten Systeme. Aus den Untersuchungen von TAMMANN<sup>2)</sup> und HEDVALL<sup>3)</sup> geht mit Deutlichkeit hervor, daß Forderung 1 und 3 von allen bis jetzt untersuchten Systemen erfüllt wird.<sup>4)</sup> Nur die zweite Bedingung bedarf noch genauerer Stützung. Man kann aber jetzt schon sagen,

<sup>1)</sup> l. c.

<sup>2)</sup> G. TAMMANN, l. c.

<sup>3)</sup> J. A. HEDVALL, *Z. anorg. u. allg. Chem.* Bd. 96 und *Sänt. ur Svensk Kem. Tidskr.* 40 (1928), 65.

<sup>4)</sup> Warum das  $\text{CaCO}_3$  erst bei höherer Temperatur reagiert als  $\text{BaCO}_3$ , obwohl es sich bei viel tieferer Temperatur schon zersetzt, bedarf noch der Aufklärung. Es ist sehr merkwürdig und interessant, daß die Carbonate der Erdalkalien sich genau so verhalten, wie die Oxyde, bei denen auch  $\text{CaO}$  den Beginn merklicher Reaktion bei höherer Temperatur zeigt als  $\text{BaO}$ .

daß bei doppelten Umsetzungen, Säureplatzwechsel usw. geringe Löslichkeit einer Komponente in der Reaktionsschicht zu erwarten ist, da Ausgangsmaterial und Reaktionsprodukt einen sehr ähnlichen chemischen Aufbau besitzen. Andererseits wäre es möglich, daß bei den explosionsartig verlaufenden Umsetzungen eine Löslichkeit einer Komponente nicht vorhanden zu sein braucht, weil hier die Möglichkeit besteht, daß die Reaktionsschicht dauernd zerreißt und dadurch eine stets erneute direkte Berührung der Reaktionsteilnehmer gewährleistet wird.

#### Der Diffusionsvorgang und der Temperaturkoeffizient der Reaktionsgeschwindigkeit.

Mit den hier gemachten Befunden können wir uns ein etwas genaueres Bild machen von der Art der Reaktionen im festen Zustande. In der Einleitung hatten wir zwei Vorstellungen darüber entwickelt. Mit großer Wahrscheinlichkeit können wir jetzt folgendes aussagen: An der Berührungsstelle zweier reaktionsfähiger Komponenten entsteht zunächst das Umsetzungsprodukt. In diesem löst sich die eine oder auch beide Komponenten etwas auf, wobei sich natürlich ein Konzentrationsgefälle von der Stelle, wo sich die diffundierende Komponente mit dem Reaktionsprodukt berührt (gesättigte Lösung  $c_0$ ) bis zu der Berührungsfläche des Reaktionsprodukts mit der anderen Komponenten (Konzentration Null) entsteht. Nun hatten wir in der ersten Mitteilung gezeigt, daß die Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit,  $k'$ , sich ergab zu  $\frac{2 \cdot D \cdot c_0}{r^2}$ . Man kann also bei Kenntnis der Sättigungskonzentration,  $c_0$ , und dem Radius der Korngröße,  $r$ , den Diffusionskoeffizienten,  $D$ , bestimmen.

Wichtiger als das ist aber der Temperaturkoeffizient der Reaktionsgeschwindigkeit. Wir hatten gefunden, daß

$$k' = C e^{-\frac{a}{T}}$$

ist. Da sich  $r$  mit der Temperatur so gut wie gar nicht ändert und  $c_0$  wahrscheinlich auch wenig von der Temperatur abhängig ist, bezieht sich die Größe  $a$ , die den Neigungswinkel im  $\lg k' \cdot 1/T$ -Diagramm darstellt, nur auf den Diffusionskoeffizienten  $D$ . Aus der Ableitung der Gleichung auf Grund des MAXWELL'schen Verteilungssatzes geht aber hervor, daß  $a = q/R$  ist, wobei  $q$  die Energie bedeutet, die ein Atom Molekül oder Radikal gerade besitzen muß, um Platzwechsel ausführen zu können. Die Kenntnis von  $q$  (von

FISCHBECK<sup>1)</sup> mit Auflockerungswärme bezeichnet) ist sehr wichtig. In Tabelle 8 sind deshalb die von mir bestimmten  $a$ -Werte der

Tabelle 8.

System	Verbindung	Diffundier. Komplex	$a$	$q$ in cal
BaCO <sub>3</sub> + SiO <sub>2</sub>	BaSiO <sub>3</sub> , Ba <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	SiO <sub>2</sub> (?)	28,000	etwa 14,000
CaCO <sub>3</sub> + MoO <sub>3</sub>	CaMoO <sub>4</sub>	MoO <sub>3</sub>	43,000	„ 21,500
BaCO <sub>3</sub> + WO <sub>3</sub> (1:10)	BaWO <sub>4</sub>	WO <sub>3</sub>	22,000	„ 11,000
BaCO <sub>3</sub> + WO <sub>3</sub> (1:1)	BaWO <sub>4</sub>	WO <sub>3</sub>	16,070	„ 8,000
Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + PbO	PbSO <sub>4</sub> Ag	?	33,000	„ 15,500

einzelnen Systeme, die daraus berechneten ungefähren  $q$ -Werte und die Komplexe, auf denen sich mit Wahrscheinlichkeit diese  $q$ -Werte beziehen, zusammengestellt. Beim BaCO<sub>3</sub> + WO<sub>3</sub> sind die beiden untersuchten Mischungsverhältnisse aufgenommen worden. Vom theoretischen Standpunkt müßte man erwarten, daß die  $q$ -Werte einander gleich sind. Der gefundene Unterschied ist aber ziemlich beträchtlich. Genauere Untersuchungen, ob dieser Unterschied reell ist, sind vorgesehen, ebenso wie eine systematische Forschung, von möglichst viel Verbindungsbildungen die  $q$ -Werte zu erhalten, diese den diffundierenden Radikalen zuzuweisen, um damit näher in das Wesen der Reaktionen im festen Zustande und auch in das Wesen der Kristalle einzudringen. Weiterhin ist wichtig zu prüfen, an welchen Stellen der Reaktionsschicht die Diffusion hauptsächlich stattfindet, ob sie durch die Kristalle selbst oder, wie es SMEKAL bei der elektrolytischen Leitfähigkeit fester Salze annimmt<sup>2)</sup>, an den äußeren und inneren Kristalloberflächen vonstatten geht.

<sup>1)</sup> K. FISCHBECK, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 165 (1927), 46.

<sup>2)</sup> A. SMEKAL, vgl. bes. *Z. f. techn. Physik* 8 (1927), 577.

Würzburg, Chemisches Institut der Universität.

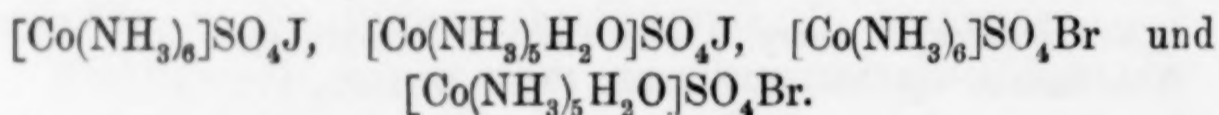
Bei der Redaktion eingegangen am 4. Juni 1928.

## Über kubisch-kristallisierende Hexammin- und Pentammin-aquokomplexsalze von dreiwertigen Co und Cr.

Von O. HASSEL und G. BÖDTKER NÆSS.

Die Prüfung der WERNER'schen Koordinationslehre durch Röntgenanalyse kann zur Zeit nur dann wesentliche Erfolge bringen, wenn man sich auf die Untersuchung von Kristallen höherer Symmetrie beschränkt. Es zeigt sich jedoch, daß die Zahl bekannter Verbindungstypen, die einem hochsymmetrischen Kristallblau entsprechen, ziemlich begrenzt ist. Um solche neue Bauformen aufzufinden, teilweise auch um eine von strukturtheoretischem Gesichtspunkt überraschende Übereinstimmung des Baues bei Hexammin- und Pentamminaquoverbindungen näher zu studieren, hat der eine von uns röntgenkristallographische Untersuchungen an Hexammin- und Pentamminaquoverbindungen aufgenommen.<sup>1)</sup> Da der chemische Teil dieser Untersuchungen vielleicht ein gewisses Interesse an und für sich haben dürfte und jedenfalls als Ergänzung der Röntgenuntersuchung von Bedeutung ist, teilen wir die Hauptresultate derselben hier mit.

Es wurden zuerst Kristalle schon bekannter Verbindungen von dem Typus  $\text{Me}(\text{NH}_3)_5\text{XO}_4\text{Hal}$ , bzw. die entsprechenden Aquopentamminsalze nach den Vorschriften der Literatur dargestellt, nämlich:



Die beiden Jodidsulfate wurden durch Kochen einer ammonikalischen  $\text{CoSO}_4$ -Lösung mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  und J gewonnen, das schwer lösliche Luteojodid wurde durch Umkristallisieren in kleinen, gelben Oktaedern erhalten, die für Einkristallaufnahmen allerdings zu klein waren. Das Filtrat von der Luteosalzfällung schied beim Abdunstenlassen an der Luft schöne große Oktaeder des Roseosalzes aus. Das Luteobromidsulfat erhielten wir aus dem Bromid durch Fällung

<sup>1)</sup> O. HASSEL, *Ztschr. f. phys. Chem.* **126** (1927), 118; derselbe mit J. R. SALVESEN, ebenda **128** (1927), 345; derselbe, *Norsk Geologisk Tidsskrift* **10** (1928), 92 u. 33; C. 1928.

mit Ammoniumsulfat. Durch Lösen in viel Wasser und Abdunstenlassen bei gewöhnlicher Temperatur erhielten wir sehr schön ausgebildete Oktaeder. Das Aquopentamminbromidsulfat endlich wurde aus dem entsprechenden Bromid mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erhalten, und die schwach ammoniakalische Lösung lieferte bei gewöhnlicher Temperatur sehr schöne Oktaeder. Da die Angaben betreffs der Kristallform unsicher waren, (meistens wird „wahrscheinlich quadratische Oktaeder“ angegeben), haben wir uns nicht mit den röntgenographischen Feststellungen begnügen wollen. Herr Privatdozent Dr. F. MACHATSCHKI hatte die große Freundlichkeit, die optische Untersuchung durchzuführen; er fand, wie es schon Herr Professor Dr. H. STEINMETZ gefunden hatte, für das Luteobromidsulfat stark anomale Doppelbrechung; die anderen Präparate waren aber zweifellos optisch isotrop. Man kann also kaum daran zweifeln, daß die Kristalle in Wirklichkeit alle regulär sind. Außerdem waren die Röntgenogramme immer mit einer flächenzentrierten kubischen Translationsgruppe im Einklang, die zu einer Struktur führt, welche als „Flußspatstruktur“ bezeichnet werden kann in der das Ca durch das komplexe Kation, das eine F durch die  $\text{SO}_4$ -Gruppe und das andere F durch Br bzw. durch J ersetzt ist. Die Diagramme der beiden Jodidsulfate zeigten fast völlige Identität, ebenso diejenigen der beiden Bromidsulfate.

Obwohl an der tatsächlichen Identität der untersuchten Substanzen mit den in der Literatur beschriebenen kaum gezweifelt werden konnte, haben wir doch einige Analysen als Stichproben durchgeführt. Es wurde in den beiden Bromidsulfaten die  $\text{NH}_3$ -Menge durch Destillation mit 20 bis 30%igem KOH ermittelt. Gefunden wurde in  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{SO}_4\text{Br}$ : 1. 30,25%, 2. 30,28%, im Mittel also 30,27%, dagegen berechnet 30,31%. In  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4\text{Br}$ : 25,27%, dagegen 25,18% berechnet. In der letzten Verbindung wurde auch die  $\text{SO}_4$ -Menge durch Fällen und Wägen als  $\text{BaSO}_4$  bestimmt und folgende Zahlen gefunden: 1. 28,41%, 2. 28,42% Mittel davon 28,42%, dagegen theoretisch 28,41%. Es wurde festgestellt, daß keine der Hexamminverbindungen Wasser enthielt.

Der Versuch war naheliegend, Verbindungen darzustellen, in denen das dreiwertige Co durch dreiwertiges Cr, die  $\text{SO}_4$ -Gruppe durch  $\text{SeO}_4$  bzw.  $\text{CrO}_4$  oder  $\text{MoO}_4$  ersetzt ist und festzustellen, ob der Kristallbau dieser Verbindungen noch derselbe ist. Die Verbindungen  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{SeO}_4\text{J}$  und  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{SeO}_4\text{Br}$  wurden zunächst dargestellt, die erste genau wie bei  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4\text{J}$  angegeben, nur

wurde statt  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  das Selenat genommen, wobei sich eine schwerlösliche Verbindung ausschied, die äußerlich nicht von dem Jodidsulfat zu unterscheiden war und völlig übereinstimmende Debyediagramme lieferte, die jedoch eine etwas höhere Gitterkonstante ergaben (s. w. u.). Die zweite der eben erwähnten Verbindungen suchten wir so zu gewinnen, daß wir zu einer warmen Lösung des Luteokobaltibromids verdünnte Selensäure hinzufügten. Beim Abkühlen schieden sich lange anscheinend tetragonale Prismen von der Farbe der Luteoverbindungen des Kobalts aus, die im Trockenschrank bei  $110^\circ$  einen Gewichtsverlust von  $12,51\%$  zeigten, während sich der Wassergehalt von  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{SeO}_4\text{Br} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  zu  $12,33\%$  berechnet. Die Drehaufnahme um die Nadelachse ließ keine Abweichung von tetragonaler Symmetrie erkennen, da aber die Aufnahme völlig mit derjenigen übereinstimmte, die wir durch Drehen eines Kristalles von  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ <sup>1)</sup> um die *c*-Achse (Nadelachse) erhielten, ist rhombische Symmetrie vorhanden. Eine ganz entsprechende Aufnahme lieferte auch das weiter unten beschriebene Salz  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{CrO}_4\text{Br} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Als Kontrolle wurden folgende Analysen gemacht:

1. Von dem wasserfreien Salze  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{SeO}_4\text{Br}$ : Die  $\text{NH}_3$ -Bestimmung ergab  $26,45\%$  und  $26,41\%$ , im Mittel  $26,43\%$ , der theoretische Wert ist  $26,59\%$ .

2. Von dem Hydrat  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{SeO}_4\text{Br} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ : Die  $\text{NH}_3$ -Bestimmung lieferte  $23,38$  bzw.  $23,37\%$ , im Mittel also  $23,38\%$ , berechnet  $23,31\%$ .

Die Se-Bestimmung (Fällung als  $\text{BaSeO}_4$  und Überführung desselben in  $\text{BaSO}_4$ ) lieferte die Werte  $18,04\%$  bzw.  $18,00\%$  Se, im Mittel  $18,02\%$  gegen  $18,07$  berechnet.

Das wasserfreie  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{SeO}_4\text{Br}$  lieferte Pulverdiagramme, die zeigten, daß auch diese Verbindung kubisch mit dem oben beschriebenen Gitter kristallisiert. Durch Fällung einer Lösung des  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$  mit einer Lösung von  $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$  schieden sich beim Abkühlen feine Nadeln von quadratischem Querschnitt aus, deren Aufnahme um die Nadelachse völlig mit den entsprechenden Diagrammen von  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  bzw. von  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{SeO}_4\text{Br} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  übereinstimmte, also  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{CrO}_4\text{Br} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  sein muß.

<sup>1)</sup> Dargestellt nach Krok, Akta Univ. Lund 1870.

Von Cr-haltigen Verbindungen mit einer der eben angegebenen analogen Zusammensetzung fanden wir in der Literatur nur eine beschrieben:  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6\text{SO}_4\text{J}$ .<sup>1)</sup>

Wir haben davon eine Reihe dargestellt, und soweit Röntgenogramme davon aufgenommen wurden, immer dieselbe oben angegebene kubische Struktur feststellen können.  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{CrO}_4\text{J}$  kann genau in derselben Weise gewonnen werden wie die entsprechenden Verbindungen mit  $\text{SeO}_4$  und  $\text{SO}_4$ :  $\text{CoCO}_3$  wird mit überschüssiger Chromsäure erwärmt, nach Aufhören der  $\text{CO}_2$ -Entwicklung wird ammoniakalisch gemacht und filtriert. Beim Kochen des Filtrats mit Jod scheidet sich die Verbindung aus. Die Verbindungen dieser Art, die das Kation  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6$  enthalten, wurden aus dem entsprechenden Halogenid durch Fällung mit dem Ammoniumsalz der entsprechenden zweibasischen Säure gewonnen. So wurde z. B.  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6\text{CrO}_4\text{J}$  dargestellt. Eine genauere Bestimmung der Gitterkonstanten hierher gehöriger Substanzen soll in Angriff genommen werden.

Es schien uns von Interesse zu sein zu untersuchen, ob  $\text{MoO}_4$  den Platz des  $\text{SO}_4$  usw. in Verbindungen dieser Art einnehmen kann, und ob eventuell die Größe dieses Ions mit dem oben beschriebenen Gittertyp verträglich ist. Obwohl die Resultate unserer Untersuchung nicht ganz eindeutig sind, wollen wir einige Beobachtungen doch kurz wiedergeben. Wir haben  $\text{CoCO}_3$  und  $\text{MoO}_3$  im molekularen Verhältnis mit wenig Wasser so lange gekocht, bis die  $\text{CO}_2$ -Entwicklung aufhörte, viel konzentrierten Ammoniak und auf je ein Grammatom Co (oder Mo) ein Grammatom Jod zugesetzt und eine Stunde weiter gekocht. Es wurde heiß filtriert und sowohl die auf dem Filter zurückbleibende Verbindung, die von roter Farbe mit einem Stich ins Violette und unter dem Mikroskop völlig homogen war, wie auch die sich beim Abkühlen aus dem Filtrat ausscheidende gelbbraune Verbindung, die zum Teil aus größeren Kristallen bestand, näher untersucht. Die erste (rote) Verbindung enthielt Co, Mo,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_3$  aber kein Jod und war sehr schwer löslich, die zweite (gelbbraune) viel leichter lösliche Verbindung enthielt Co,  $\text{NH}_3$ , Mo und J.

Die rote Verbindung konnte ohne Änderung des  $\text{NH}_3$ -Gehaltes umkristallisiert werden (durch Lösen in viel Wasser und Einengen der Lösung im Vakuum bei Zimmertemperatur), es wurde gefunden

<sup>1)</sup> S. H. JÖRGENSEN, *Journ. prakt. Chem.* (2) 30 (1884), 22, die von J. MEYER, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 118 (1921), 1 aus  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{SeO}_4]_3$  mit KBr bzw. KJ erhaltenen Niederschläge sind zweifellos  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{SeO}_4\text{Br}$  und  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{SeO}_4\text{J}$ .

24,65%  $\text{NH}_3$ . Nach der Darstellungsweise muß man vermuten, daß die Verbindung ein kristallwasserhaltiges Hexamminkobaltimolybdat ist, und es käme alsdann dem  $\text{NH}_3$ -Gehalt nach auf 4 Co (6 Mo) 3,00 also genau  $3\text{H}_2\text{O}$ , was einem Wassergehalt von 3,26% entspricht. Die direkte Bestimmung des Wassergehalts stößt auf Schwierigkeiten, und wir haben deshalb durch Erhitzen der Verbindung in einem U-Rohr aus Jenaer Verbrennungsglas bis zur völligen Zersetzung und Übertreiben des Wassers und Ammoniaks mittels eines trockenen Luftstromes in eine abgewogene, mit Glasperlen und konzentriertem  $\text{H}_2\text{SO}_4$  beschickte Absorptionsröhre die Gesamtmenge von  $\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$  zu bestimmen gesucht. Es wurde dafür in drei Versuchen gefunden: 27,32%, 27,48% und 27,41%, im Mittel also 27,40%. Ziehen wir den für  $\text{NH}_3$  gefundenen Wert 24,65% ab, so bleiben also für  $\text{H}_2\text{O}$  2,75% übrig, was wohl bei der angewandten Differenzmethode als eine genügende Übereinstimmung mit dem für die Verbindung  $2[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  berechneten Wert (3,26%) gelten muß.

Die aus dem Filtrat beim Abkühlen ausgeschiedenen braungelben Kristalle halten wir für Hexamminkobaltijodidmolybdat. Die Kristalle sind aber nicht kubisch, und das sofort nach der Bereitung in Borlithiumglascapillaren eingeschmolzene Pulver gab auch ein von den früher untersuchten Substanzen analoger Zusammensetzung ganz verschiedenes Röntgenbild. Es zeigte sich, daß es schwer ist, die Substanz ohne  $\text{NH}_3$ -Verlust zu trocknen, in Berührung mit Wasser gibt sie auch sofort Ammoniak ab. Bei einem besonders vorsichtig behandelten Präparat wurde ein  $\text{NH}_3$ -Gehalt von 22,72% beobachtet, was den größten überhaupt beobachteten Wert darstellt und sehr nahe mit dem für  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{MoO}_4\text{J}$  berechneten Wert von 22,78% übereinstimmt. Für andere, teilweise längere Zeit aufbewahrte Präparate wurden kleinere Werte (bis zu 20,18% herab) gefunden. Die aus dem Filtrat dieser Fällung durch Einengen bei Zimmertemperatur gewonnenen Kristalle hatten die Farbe der Pentamminaquoverbindungen, wurden aber nicht näher untersucht.

Von den Perchloraten der Hexammin- und Pentamminaquoverbindungen des Co und Cr fanden wir nur  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{ClO}_4$  beschrieben.<sup>1)</sup> Nach MILLOSEVICH sind die Kristalle hexakisoktaedrisch,

<sup>1)</sup> MILLOSEVICH, *Gazz. chim. ital.* **31** (1901), 285. Die hellgelben Nadelchen, die von F. EPHRAIM u. P. MOSTMANN als  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{ClO}_4]_3$  angesehen werden, sind wahrscheinlich ein Hydrat. *Ber.* **55** (1922), 1608.

nach der Röntgenuntersuchung durch R. W. G. WYCKOFF<sup>1)</sup> sowie nach der Untersuchung des einen von uns<sup>2)</sup> die ohne Kenntnis der WYCKOFF'schen Arbeit durchgeführt wurde, kommt den Kristallen eine weniger symmetrische kubische Kristallklasse zu. Wir haben außer  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_3$  noch die Verbindungen  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_3$  und die entsprechenden Verbindungen  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6(\text{ClO}_4)_3$  und  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_3$  dargestellt, und es zeigte sich, daß sämtliche Kristalle regulär waren. Die Farbe des Pentamminaquokobaltperchlorats war tiefrot, die des Hexamminchromiperchlorats rein gelb und endlich hatte das Pentamminaquochromiperchlorat hellrote Farbe. Der Habitus der Kristalle war ausgesprochen oktaedrisch und die Röntgenuntersuchung ergab überall dieselbe Struktur, die derjenigen des Luteojodids des Kobalts völlig entspricht. Das  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{ClO}_4)_3$  erhielten wir durch Fällung des entsprechenden Chlorids mit Perchlorsäure und Umkristallisieren. Die Pentamminaquoperchlorate von Kobalt und Chrom erhielten wir aus  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  bzw. aus  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  indem zunächst mittels feuchtem  $\text{Ag}_2\text{O}$  die Basen der Pentamminaquoreihen in Lösung bereitet und diese alsdann mit  $\text{HClO}_4$  neutralisiert wurden. Durch Abdunstenlassen an der Luft schieden sich die Perchlorate in schönen Oktaedern aus. Das Hexamminperchlorat des Cr wurde aus dem entsprechenden Nitrat durch Umsatz mit  $\text{HClO}_4$  gewonnen.

Es wurden  $\text{NH}_3$ - und  $\text{ClO}_4$ -Bestimmungen von den beiden Perchloraten des Co und von  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_3$  ausgeführt, obwohl die Übereinstimmung der Röntgenogramme mit Sicherheit auf Übereinstimmung der Zusammensetzung schließen ließ. Die  $\text{NH}_3$ -Bestimmung geschah wieder durch Destillation mit Kalilauge und Titration; für die  $\text{ClO}_4$ -Bestimmung erwies sich die Methode von W. SENFTEN<sup>3)</sup> (Destillation mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Bichromat, Auffangen des Chromylchlorids usw. in  $\text{SO}_2$ -Lösung, Oxydieren mit  $\text{KMnO}_4$ , Ausfällen und Wägen des Cl als  $\text{AgCl}$ ) als die geeignetste. Die Resultate waren:

Perchlorat von	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]$	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]$
% $\text{NH}_3$ gefunden	22,20	18,42 u. 18,35	18,77, 18,88 u. 18,84
% $\text{NH}_3$ berechnet	22,24,	18,49	18,78
% Cl gefunden	23,10, u. 23,26	22,88 u. 22,94	23,37 u. 23,38
% Cl berechnet	23,15	23,10	23,45

<sup>1)</sup> R. W. G. WYCKOFF, S. B. HENDRICKS u. T. P. MC CUTCHEON, *Amer. J. Sci.* 13 (1927), 388.

<sup>2)</sup> O. HASSEL, l. c.

<sup>3)</sup> W. SENFTEN, *Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen* 12 (1917), 17.

Die Verbindungen gaben alle Reaktionen der Perchlorate und verpufften beim Erhitzen.

Zum Schluß sei auch etwas über die Darstellung und Analyse eines Vertreters der Sulfatchlorate, nämlich des  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4\text{ClO}_3$ , erwähnt. Aus  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  wurde mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  die Base der Pentamminaquoreihe dargestellt und nach Neutralisieren mit einer schwefelsäurehaltigen Chlorsäurelösung bei gewöhnlicher Temperatur die Lösung im Vakuum eingeeengt. Es schieden sich alsdann schön ausgebildete optisch isotrope Oktaeder von der Farbe der Aquopentamminverbindungen des dreiwertigen Kobalts aus, welche alle Reaktionen der Chlorate gaben, z. B. mit kaltem  $\text{HCl}$  Chlor entwickelten und durch Kochen mit  $\text{FeSO}_4$  Chlorionen abspalteten. Die Bestimmung von  $\text{NH}_3$  geschah wie oben für die anderen Komplexsalze angegeben,  $\text{SO}_4$  wurde als Bariumsulfat gefällt und gewogen und das Chlor nach der Reduktion mit Ferrosulfat als  $\text{AgCl}$  bestimmt. Das Ergebnis der Analyse war:

% $\text{NH}_3$ gefunden . . .	24,90	24,93 u. 24,91	Mittel	24,91
% $\text{NH}_3$ berechnet für $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4\text{ClO}_3$				24,92
% $\text{SO}_4$ gefunden . . .		28,10 u. 28,09	„	28,10
% $\text{SO}_4$ berechnet . . .				28,12
% $\text{Cl}$ gefunden . . .		10,37 u. 10,35	„	10,36
% $\text{Cl}$ berechnet . . .				10,38

Die röntgenographische Untersuchung des zuletzt erwähnten Salzes  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4\text{ClO}_3$  zeigt, daß hier wieder die Flußspat-ähnliche Struktur auftritt, die bei den Bromidsulfaten usw., aber weder bei den Chloridsulfaten usw. (wahrscheinlich wegen der Kleinheit des Chlorions) noch bei dem Jodidmolybdat (wohl wegen der Größe des  $\text{MoO}_4$ -Ions) gefunden wurde. Die Würfelkante einiger der erwähnten kubischen Strukturen sei zum Schluß angegeben. Da alle Elementarwürfel vier Molekeln enthalten, sind hieraus die Dichten ohne weiteres berechenbar:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4\text{J}$	: 10,71 Å;	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4\text{J}$	: 10,62 Å;
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4\text{Br}$	: 10,51 Å;	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4\text{Br}$	: 10,45 Å;
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{SeO}_4\text{J}$	: 10,79 Å;	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{SeO}_4\text{Br}$	: 10,63 Å;
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{J}_3$	: 10,81 Å;	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_3$	: 11,38 Å.
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}][\text{ClO}_4]_3$	: 11,32 Å;		

Oslo, Chemisches Universitätslaboratorium, Mai 1928.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Mai 1928.

## Thermodynamische Beziehungen zur Konstitution von Verbindungen drei- und mehrwertiger Elemente.

VON GOTTFRIED BECK.

Bei dem Versuch, die logarithmische Kontraktionsgleichung<sup>1)</sup>

$$kQ = 546 (\log V_a - \log V_e) \quad (1)$$

auf Verbindungen drei- und mehrwertiger Elemente anzuwenden, erwies sich das bisher bestimmte Zahlenmaterial als sehr spärlich und zu wenig zusammenhängend, um über die hier herrschenden Beziehungen einen Überblick zu gewinnen. Dies ist begreiflich, da es sich zum großen Teil um sehr seltene Elemente, andererseits um schwierig zu handhabende und darzustellende Substanzen handelt. Die Verfolgung dieser Frage aber ist schon deshalb von Interesse, weil ein Überblick über ein möglichst großes Zahlenmaterial der verschiedensten Verbindungen am ehesten Anhaltspunkte geben wird über die Zusammenhänge von Konstitution, insbesondere der Elektronenanordnung der Moleküle, und der Bildungsbedingungen. Es ist dies vielleicht bis heute einer der wenigen Wege, auf dem diese Fragen überhaupt entschieden werden können, abgesehen von einigen allgemein chemischen Betrachtungen. Über die Rolle der Reaktionskonstante  $k$  in (1) als Funktion der Elektronenkonfiguration und ihre Bedeutung für die quantenmechanische Deutung der hier in Betracht kommenden chemischen Vorgänge soll später berichtet werden.

### I. Theoretischer Teil.

Aus der folgenden Zusammenstellung ersieht man den Gang der Konstante  $k$  nach (1).

Die Daten, soweit sie bekannt waren, wurden LANDOLDT-BÖRNSTEIN's Tabellen und der Originalliteratur entnommen, die übrigen wurden selber bestimmt. Sie sind am Schluß zusammengestellt.

<sup>1)</sup> Z. anorg. u. allg. Chem. 156 (1926), 288 und 161 (1927), 76.

## I.

	B	Al	In	Tl	La	Pr	Nd	As	Sb	Bi	V	Cr	Mn	Fe
F	—	0,60	—	—	0,44	—	—	—	0,30	0,45	0,55	0,60	0,61	0,58
Cl	—	0,60	0,59	—	0,43	—	0,44	0,58	0,57	0,89	0,58	0,60	—	0,86
Br	—	0,13*	0,73 <sup>1)</sup>	—	—	—	—	0,61	0,60	0,90	—	—	—	—
J	—	0,59	0,70 <sup>1)</sup>	—	—	—	—	3,08	1,61	0,90	—	—	—	—
O	0,28	0,56	0,55	1,44	0,29	0,33	0,33	0,57	0,56	0,85	0,56	0,60	—	0,76
S	—	0,15	—	—	0,17	—	0,18	—	0,44 1,16 or. schw.	—	—	—	—	—
SO <sub>4</sub>	—	0,30	0,28	0,59	0,12	0,13	0,13	—	0,58	0,55	—	0,29	0,62	0,30

	S <sup>VI</sup>	Se <sup>VI</sup>	Te <sup>VI</sup>	Cr <sup>VI</sup>	Mo <sup>VI</sup>	W <sup>VI</sup>	U <sup>VI</sup>
0	0,90	—	1,01	0,57	0,58	0,59	0,29

\* Hier scheint ein Fehler in der Dichtebestimmung vorzuliegen.

Man erkennt sehr deutlich, wie die  $k$ -Werte um die Multipla 0,145, 0,29, 0,43, 0,58, 0,72, 0,86, 1,116, 1,44, pendeln. Am häufigsten tritt das Multiplum 0,58 (0,55 bis 0,61) auf, das 50% aller Fälle ausmacht. Im allgemeinen verhalten sich die Gruppen der dreiwertigen Metallverbindungen einheitlicher als die der ein- und zweiwertigen.

Die Halogenide der verschiedenen Metalle außer den seltenen Erden zeigen weitgehende Übereinstimmung. Wo Abweichungen von dem normalen Wert 0,57—0,60 auftreten, wie 0,30, 0,45, 0,86 bis 0,90, können wir auch ein verschiedenes Verhalten in komplex-chemischer Hinsicht konstatieren. Im Fall 0,56 bis 0,60 ist die beständigste Komplexverbindung die mit der Koordinationszahl 6 vom Typus  $\text{Me}^I\text{Z}^{\text{III}}\text{X}_6$ , mit alleiniger Ausnahme des  $\text{VCl}_3$ , wo als einzige Verbindung  $\text{KVCl}_4$  bekannt ist. Die höheren Konstanten bei den Wismuthalogeniden und beim Eisenchlorid deuten auf einen andern Bau der Molokeln hin, und in der Tat ist hier der normale Typus der Komplex von der Form  $\text{Me}^I_2\text{Z}^{\text{III}}\text{X}_6$ . Beim Antimon- und Wismutfluorid bilden die Verbindungen  $\text{Me}^I\text{Z}^{\text{III}}\text{F}_4$  die normale Form. Die extremen Werte bei den Jodiden des Antimons und Arsens stehen im Zusammenhang mit der von den andern Halogeniden abweichenden Farbe und besagen, daß hier bei entsprechender Kontraktion ein geringerer Energiebetrag frei wird. Dies kann nur so

<sup>1)</sup> Bildungswärme von  $\text{InBr}_3$  und  $\text{InJ}_3$  unter bestimmten Annahmen berechnet von W. KLEMM, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 163 (1927), 252, die offenbar nicht ganz zutreffen.

zu erklären sein, daß das Valenzelektron hier auf weit außen gelegenen Bahnen mit schwachen Energieniveaus rotiert. (Ein ähnliches wäre allerdings auch beim  $\text{BiJ}_3$  zu erwarten.) Das geht ohne weiteres aus der Diskussion der Kontraktionsformel

$$Q = \left(\frac{3}{2}\right)^2 \frac{G}{n} (\ln V_a - \ln V_e) \quad (2)$$

hervor.<sup>1)</sup> Die Gleichung läßt sich nämlich folgendermaßen umformen: Wie am Beispiel des Natriumchlorids gezeigt wurde,<sup>2)</sup> ist die Bildungswärme aus zwei Teilen zusammengesetzt, aus der Energieabgabe beim Elektronenaustausch und einer in diesem speziellen Fall doppelt so großen bei der nachfolgenden Kontraktion. Dieser Unterschied ist wichtig, weiter unten wird nämlich am Beispiel des Aluminium- und Arsenoxydes dargetan, daß der scheinbaren Übereinstimmung nach Tabelle 1 doch sehr verschiedene Ursachen zugrunde liegen. Man kann also schreiben:

$$Q = \frac{3}{2^2 n} G (\ln V_a - \ln V_e) + \frac{2 \cdot 3}{2^2 n} G (\ln V_a - \ln V_e).$$

Für Natriumchlorid ist  $n = 3k(3 \cdot 1,33) = 4$ . Der Faktor  $\frac{3}{2^2 \cdot 4} = \frac{3}{16}$  läßt sich auf die Form  $\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{4^2}\right)$  bringen und obige Gleichung (2) geht somit über in

$$Q = Nh\nu = 3G \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{4^2}\right) (\ln V_a - \ln V_e). \quad (2a)$$

Für den Grenzfall der Kontraktion, wo  $\ln \frac{V_a}{V_e} = \ln e = 1^3)$ , geht,

<sup>1)</sup> Z. anorg. u. allg. Chem. 161 (1927), 84.

<sup>2)</sup> l. c. 80.

<sup>3)</sup> Daß dieses *e*-Gesetz, diese merkwürdige Rolle der Basis der natürlichen Logarithmen, nicht einzig dastehend ist, läßt sich an der PLANCK'schen Strahlungsformel zeigen. Ersetzt man in

$$i = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{RT}} - 1} \quad \text{oder besser in der Form} \quad e^{\frac{h\nu}{RT}} = \frac{i + h\nu}{i}.$$

$RT$  durch  $\frac{NhcR}{n}$ , wie es für die Formel

$$kQ = RT(\ln V_a - \ln V_e)$$

dargetan wurde, [Z. anorg. u. allg. Chem. 161 (1927), 84] und berücksichtigt man nur ein Atom statt des Moles, so wird:

$$e^{\frac{nh\nu}{hcR}} = e^{\frac{n\nu}{cR}} = \frac{i + h\nu}{i}.$$

wie am Beispiel des LiF gezeigt wurde (und für  $\text{Li}_2\text{O}$  und  $\text{LiH}$ , wo er ebenfalls erreicht wird), (2a) vollkommen in die BALMER'sche Formel über:

$$h\nu = hcR \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{4^2} \right). \quad (3)$$

Für steigende Werte von  $n$  in (2) muß also eines der beiden Glieder in (3) oder beide zusammen abnehmen, der Zähler also zunehmen, womit bewiesen ist, daß das Elektron auf höheren Energieniveaus schwingt. Streng genommen ist natürlich zur Berechnung nur das  $k$  der Ionisierungswärme  $Q_j$  zu benutzen. Für dreiwertige Salze ist die dreifach elektrische Ladung zu berücksichtigen, wie es an analogen Beispielen erläutert wurde.<sup>1)</sup>

Die seltenen Erden fallen gänzlich aus dem Schema der übrigen dreiwertigen Elemente heraus. Die niedrige Konstante 0,44 weist darauf hin, daß hier die Valenzelektronen auf tiefere Bahnen eindringen. Wohlverstanden bedeutet dies noch nicht eine stärkere Bindung durch größere Affinität. Die Vorgänge  $\text{Me} + \text{Cl} \rightarrow \text{Me}\cdot\text{Cl}$  und  $\text{Me} + \text{J} \rightarrow \text{Me}\cdot\text{J}$  beispielsweise geben bei gleicher Elektronenkonfiguration dieselbe Konstante. Es handelt sich hier zum Unterschied von den anderen um Ionengitter.

Das Verhalten der Oxyde stimmt durchaus mit dem der Chloride überein. Die Zahl 1,44 für  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  deutet hier auf eine äußere Bindung des Sauerstoffs. Noch deutlicher wird dies veranschaulicht,

Wird  $\nu = c \cdot R$  und  $n = 1$ , was dem Fall  $\frac{1}{1^2} - \frac{1}{\infty^2}$  entspricht, so wird:

$$e = \frac{i + h\nu}{i},$$

d. h. wenn bei einem PLANCK'schen Oszillator das Elektron vom Unendlichen auf das tiefste Energieniveau fällt, so wird der Quotient der Gesamtenergie des Oszillators vor und nach der Strahlung  $= e$ .

Diese Form der PLANCK'schen Formel besitzt in folgenden Punkten Abweichungen gegenüber der bisherigen Fassung:

1. Sie ist in bezug auf  $h$  nicht mehr transzendent.

2. Sie enthält die sonst bei allen übrigen Strahlungsvorgängen auftretende Rydbergfrequenz  $e \cdot R$  und in  $n$  implicite die BOHR'schen Energieniveaus. Es könnte also die Temperatur durch eine Funktion  $T = F(n, \nu)$  der Strahlungserscheinung ersetzt werden, worauf schon LUMMER und PRINGSHEIM aufmerksam gemacht haben [Verhandl. d. Dtsch. Phys. Ges. 5 (1903), 3] und die Gaskonstante  $R$  wäre ebenfalls auszumerzen und durch  $hcR$  zu ersetzen. Die Strahlungserscheinungen würden also im gesamten Gebiet der Physik von der kinetischen Gastheorie, Thermodynamik, Optik, Elektrizität, Spektralanalyse bis in die Chemie uneingeschränkt herrschen.

<sup>1)</sup> Z. anorg. u. allg. Chem. 156 (1926), 293.

wenn wir den Vorgang  $2\text{Tl} + 3\text{O} = \text{Tl}_2\text{O}_3$  zerlegen in  $2\text{Tl} + \text{O} = \text{Tl}_2\text{O}$  mit  $k = 0,50$  und  $\text{Tl}_2\text{O} + 2\text{O} = \text{Tl}_2\text{O}_3$  mit  $K = 2,45$ . Die letzten zwei Sauerstoffatome sind also nicht ionogen, sondern komplex gebunden, jedenfalls anders als bei  $\text{In}_2\text{O}_3$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Beide Oxydationsstufen entwickeln übrigens fast dieselbe Wärmemenge von 42,2 und 43,0 Kalorien, doch braucht die zweite Oxydationsstufe dazu eine fast fünfmal ( $2,45 : 0,50$ ) so große Kontraktion.

Werfen wir zum Vergleich der Sulfate einen Blick auf das Schema der Elektronenanordnung nach STONER und SWINNE<sup>1)</sup> so wird der Unterschied in ihrem Verhalten verständlicher:

	K <sub>1</sub>	L <sub>1</sub>	L <sub>2</sub>	L <sub>3</sub>	M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>	M <sub>3</sub>	M <sub>4</sub>	M <sub>5</sub>	N <sub>1</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>3</sub>	N <sub>4</sub>	N <sub>5</sub>	N <sub>6</sub>	N <sub>7</sub>	O <sub>1</sub>	O <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>	O <sub>4</sub>	P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>	P <sub>3</sub>
La	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	4	6			2	2	4	3			
Ce	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	4	6	1		2	2	4	3			
Pr	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	4	6	2		2	2	4	3			
Nd	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	4	6	3		2	2	4	3			
Al	2	2	2	4	2	1																	
In	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	4	6			2	1					
Cr	2	2	2	4	2	2	4	4		2													
Fe	2	2	2	4	2	2	3	3	3	2													
Tl	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	4	6	8	2	2	4	4	6	2	1	
Sb	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	4	6			2	2	1				
Bi	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	4	6	8	2	2	4	4	6	2	2	1
Mn	2	2	2	4	2	2	4	4	2	2													

Die Gruppe Al, In, Cr, Fe mit dem Wert 0,30 bildet die Alaune, die Gruppe Tl, Sb, Bi, Mn mit 0,55 bis 0,62 wird sofort und fast überall quantitativ hydrolisiert, die Gruppe 0,12 bis 0,13 der seltenen Erden haben wahrscheinlich zum Unterschied von den andern Ionengitter.

Aus der Tabelle geht augenscheinlich hervor, daß die seltenen Erden eine Gruppe für sich bilden in Übereinstimmung mit Tabelle 1. Schwieriger erklärt sich das Verhalten der Elemente Al<sup>+++</sup> bis Fe<sup>+++</sup> entsprechend dem komplizierteren Chemismus dieser Metalle. Es ist wahrscheinlich so, daß bei Cr<sup>+++</sup> und Fe<sup>+++</sup>, und ebenso auch bei Ti<sup>+++</sup> und V<sup>+++</sup>, ein Elektron aus der für diese Elemente überladenen M<sub>5</sub>- oder M<sub>4</sub>-Schale in die N<sub>2</sub>-Schale übertritt. Dies entspricht besser dem Verhalten dieser Elemente, und dann haben wir denselben Fall wie bei In<sup>+++</sup> und Al<sup>+++</sup>, eine gesättigte, allerdings nicht fertige Innenschale mit drei Valenzelektronen in der äußeren Sphäre.

<sup>1)</sup> R. SWINNE, Z. f. Elektrochem. 31 (1925), 417.

Eine dritte Gruppe für sich bilden Antimon und Wismut, während die Stellung des Thalliums und des Mangans hier nicht gut zu erklären ist. Jedenfalls geht zur Genüge der Zusammenhang zwischen Atombau, chemischem und thermodynamischem Verhalten hervor, wenn er auch noch nicht streng mathematisch erfaßbar ist.

Auf die Gruppe der sechswertigen Metallverbindungen lassen sich diese Betrachtungen ohne weiteres übertragen. Interessant wäre die Untersuchung der Hexafluoride, doch fehlen die experimentellen Grundlagen, wie Dichten, Bildungsenergien, spezifische Wärmen und Ausdehnungskoeffizienten.

Zur Berechnung der physikalischen Kontraktion<sup>1)</sup> nach

$$kQ_p = k \cdot M \cdot s \Delta t = RT \log (1 + \alpha \Delta t) \quad (4)$$

sind die Daten nur für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{As}_2\text{O}_3$  bekannt.  $k$  wird hierzu 0,18 bzw. 1,70 gefunden. Für Aluminium gilt

$$Q_c - Q_p = Q_j = RT \left( \log \frac{V_a}{V_e} \right) \left( \frac{1}{0,56} - \frac{1}{0,18} \right) = - \frac{2}{0,56} RT \log \frac{V_a}{V_e}$$

und für Arsen

$$Q_c - Q_p = Q_j = RT \left( \log \frac{V_a}{V_e} \right) \left( \frac{1}{0,57} - \frac{1}{1,70} \right) = RT \left( \log \frac{V_a}{V_e} \right) \frac{2}{1,70}.$$

Entsprechend der Differenz der gesamten, vermindert um die bei der Kontraktion entstehenden Energien ist der Elektronenaustausch bei der Verbrennung des Aluminiums ein endothermer Vorgang, dagegen beim Arsen ein exothermer.

Dies und nicht die Bildung einer schützenden Oxydschicht erklärt die große Widerstandsfähigkeit des Aluminiums selbst in feinsten Verteilung gegen Sauerstoff. Erst bei künstlicher Einleitung der Reaktion werden durch die Kontraktion infolge elektrostatischer Anziehung genügend Energiebeträge frei, um den Sauerstoff zu aktivieren und um die Ionisierung exotherm zu gestalten und damit die Verbrennung von selbst weiter zu führen. Hierher gehört vielleicht auch die Erklärung der Passivitätserscheinung der Metalle in wäßrigen Lösungen. Analoges gilt für die Verbrennung der Alkali- und Erdalkalimetalle. Natrium läßt sich bekanntlich im trockenen Sauerstoff ohne Oxydation destillieren, eben weil der erste Vorgang, die Ionisation, kein endothermer ist. Arsen dagegen überzieht sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit einer grauen Oxydschicht

<sup>1)</sup> Z. anorg. u. allg. Chem. 161 (1927), 79 und 80.

und verbrennt viel leichter. Analoges gilt für die Bildung der Chloride, da hier schon der Elektronenaustausch exotherm sich vollzieht.

Auffallend ist die Erscheinung, daß *k* für Indiummono- und dichlorid 0,61, 0,58 vollständig in die Reihe der dreiwertigen Metalle hineinpaßt. Für ein- und zweiwertige Halogenide treten ganz andere Multipla auf (0,33, 0,50, 0,66 . . .). Es wären also InCl und InCl<sub>2</sub> als dreiwertige Verbindungen aufzufassen. Dies steht wohl damit im Zusammenhang, daß die Verbindungen mit Wasser sofort in freies Metall und Indiumtrichlorid zerfallen. Die einzelnen Bildungsstufen von Indiummono-, di- und trichlorid weisen fast gleiche Bildungswärmen auf, nämlich 44, 43 und 42,7 Kalorien.<sup>1)</sup> Interessant ist ferner das Verhalten der Fluoride, indem diese bei den dreiwertigen Metallen die gleichen Reaktionskonstanten wie die übrigen Halogenide des betreffenden Metalles oder aber niedrigere aufweisen, während bei den stark elektropositiven ein- und zweiwertigen Metallen die Fluoride durchwegs höhere Werte besitzen. Dies steht in Parallele damit, daß die Fluoride bei den schwachen Basen gegenüber Hydrolyse beständiger sind als die übrigen Halogenide, während bei den Alkali- und Erdalkalihalogeniden das Umgekehrte der Fall ist. Auch die Oxyde der sechswertigen Elemente reihen sich gut in die Multipla der dreiwertigen ein.

Gehen wir zu den vierwertigen Elementen über, so treffen wir erwartungsgemäß dieselben Multipla wie bei den zweiwertigen, während bei fünf- und siebenwertigen neue auftreten, wie die spärlichen Beispiele erkennen lassen.

II.

	C	Si	Sn	Pb	Ti	Zr	Th	U	Ce	Pt	S	Se	Te	
O	0,66	0,71	0,98	2,04	0,70	0,99	0,47	0,50	0,68	—	1,16	2,16	1,80	MnO <sub>2</sub> 1,33
Cl	—	—	—	—	—	0,48	0,32	—	—	1,18	—	—	0,98	MoO <sub>2</sub> 1,17
SO <sub>4</sub>	—	—	0,88	—	—	0,48	0,34	0,33	0,52	—	—	—	0,97*	WO <sub>2</sub> 1,44
F	—	0,49	0,48	—	0,51	0,50	0,34	—	—	—	—	—	0,99**	RuO <sub>2</sub> 3,10

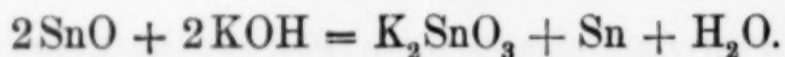
\* 2 TeO<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>.      \*\* TeBr<sub>4</sub>.

III.

	J <sup>v</sup>	Ta <sup>v</sup>	V <sup>v</sup>	P <sup>v</sup>	As <sup>v</sup>	Sb <sup>v</sup>	Mn <sup>vii</sup>	Os <sup>viii</sup>
0	2,94	0,38	0,28	0,38	0,54	0,53	0,60	0,60

<sup>1)</sup> Die einzelnen Chloratome sind also fast gleich stark an das Indium gebunden.

Die große Mannigfaltigkeit der Oxyde in dieser Gruppe, die vom basischen bis schon zum sauren Typus hin tendieren, spiegelt sich auch im uneinheitlichen Gang der Reaktionskonstanten wieder. Wie in der Reihe B, Al, In, Tl, steigt auch hier von C zu Si, Sn und Pb die Unbeständigkeit der Sauerstoffbindung in der zweiten Oxydationsstufe. Wenn wir den Vorgang  $\text{Pb} + 2\text{O} = \text{PbO}_2$  zerlegen in  $\text{Pb} + \text{O} = \text{PbO}$  mit  $k = 1,51$  und  $\text{PbO} + \text{O} = \text{PbO}_2$  mit  $k = 6,25$ , so sehen wir, daß das zweite Sauerstoffatom nur sehr locker gebunden sein kann. Sind bei Tl beide Oxydationsstufen energetisch gleichwertig, so sinkt hier die Energieabgabe von 50,3 Kalorien für die Bildung des Bleioxyds auf fast genau den vierten Teil von 12,6 Kalorien für die nun folgende Superoxydbildung. Trotz ungefähr gleicher Kontraktion ein viermal kleinerer Energieverlust bedeutet, daß das Elektron ein entsprechend kleineres elektrostatisches Potentialgefälle durchlaufen muß. Das Zinn ähnelt seinerseits seinem Nachbar im periodischen System dem Indium insofern, als hier die Sauerstoffatome fast gleichwertig gebunden sind:  $\text{Sn} + \text{O} = \text{SnO}$  mit  $k = 1,33$  und  $\text{SnO} + \text{O} = \text{SnO}_2$  mit  $k = 1,16$ . Und wie das Indiummono- und -dichlorid unter Abspaltung von Indium in Lösung gehen, so haben wir hier den entsprechenden Vorgang beim Auflösen des SnO in Lauge:



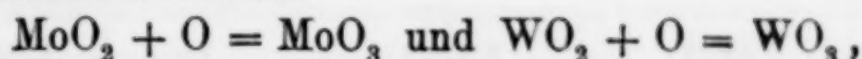
Auch die beiden Oxydationsstufen liefern wie bei den Indiumhalogeniden fast dieselben Energiebeträge, 68,2 Kalorien und 67,6.

Die Übereinstimmung des vierwertigen Urans mit Thorium ist sofort verständlich bei einem Blick auf den Bau der Elektronenhülle dieser Elemente:

	K <sub>1</sub>	L <sub>1</sub>	L <sub>2</sub>	L <sub>3</sub>	M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>	M <sub>3</sub>	M <sub>4</sub>	M <sub>5</sub>	N <sub>1</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>3</sub>	N <sub>4</sub>	N <sub>5</sub>	N <sub>6</sub>	N <sub>7</sub>	O <sub>1</sub>	O <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>	O <sub>4</sub>	O <sub>5</sub>	P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>	P <sub>3</sub>	P <sub>4</sub>
Th	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	4	6	6	8	2	2	4	4	6	2	2	4	4
U	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	4	6	6	8	2	2	4	4	6	2	2	4	4

Es werden die vier Elektronen der P-Schale reagieren und beim Uran bleiben die zwei Elektronen der Q-Schale intakt, sind aber doch sehr labil gebunden und werden daher leicht abgegeben. Daß dies der Fall ist, zeigt der Verlauf der weiteren Oxydation des  $\text{UO}_2$  zu  $\text{UO}_3$ . Die Reaktionskonstante ist nämlich praktisch Null, was bedeutet, daß trotz einer Energieabgabe von 34 Kalorien keine Kontraktion stattfindet, das elektrostatische Gleichgewicht in der

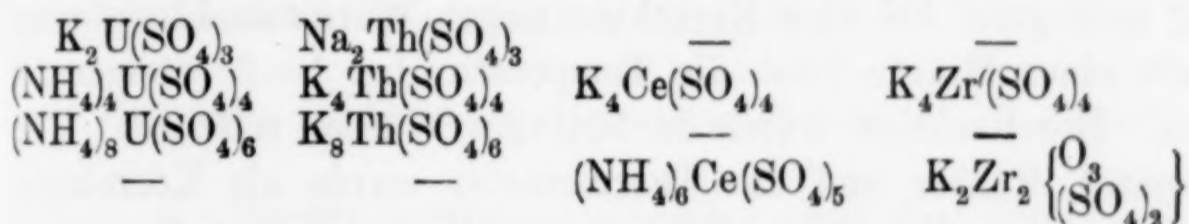
Elektronenhülle durch diesen Sprung also kaum geändert wird. Dasselbe wiederholt sich bei



wo die Verhältnisse in der Elektronenhülle der betreffenden Metalle der des Urans durchaus analog sind. Bei der Bildung des  $\text{SO}_3$  aus  $\text{SO}_2$  wird  $k = 2,60$ , für  $\text{TeO}_3$  aus  $\text{TeO}_2$  3,00. Der Bau der Elektronenwolke ist hier eben ein anderer.

	K <sub>1</sub>	L <sub>1</sub> L <sub>2</sub> L <sub>3</sub>	M <sub>1</sub> M <sub>2</sub> M <sub>3</sub> M <sub>4</sub> M <sub>5</sub>	N <sub>1</sub> N <sub>2</sub> N <sub>3</sub> N <sub>4</sub> N <sub>5</sub>	O <sub>1</sub> O <sub>2</sub> O <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
S	2	2 2 4	2 2 2		
Se	2	2 2 4	2 2 4 4 6	2 2 2	
Te	2	2 2 4	2 2 4 4 6	2 2 4 4 8	2 2 2

Für  $\text{SeO}_3$  aus  $\text{SeO}_2 + \text{O}$  wird  $k = -2,00$  unter plausiblen Annahmen für die Reaktionswärme und das Molvolumen des  $\text{SeO}_3$ . Der negative Wert macht die Nichtexistenz des  $\text{SeO}_3$  erklärlich. Sie ist aber aus der Elektronenanordnung nicht ohne weiteres ersichtlich. Bei den Sulfaten sind die Verbindungen einerseits des Thoriums und Urans, andererseits die des Zirkons und Cers thermodynamisch gleichwertig charakterisiert und haben damit die Vorbedingung zu gleichartigen Komplexverbindungen:



Die Fluoride vom Typus  $k$  0,48 von Si, Ti, Sn und Zr weisen als beständigeste Koordinationszahl 6 auf, Thoriumfluorid mit  $k = 0,34$  nur 5. Gleiches wird für  $\text{U}^{\text{IV}}$  gelten. Die Komplexfähigkeit läßt sich jedoch noch nicht als streng mathematische Funktion der thermodynamischen Bildungsweise darstellen.

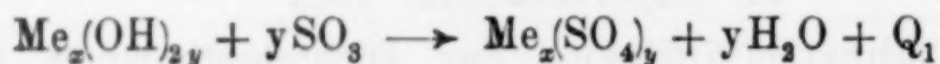
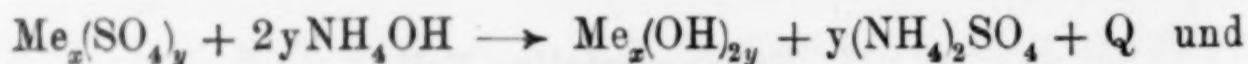
## II. Experimenteller Teil.

1. Dichtebestimmungen: Zur Dichtebestimmung wurden übliche Präzisionspyknometer von 9,8667 cm<sup>3</sup> und 5,1792 cm<sup>3</sup> Inhalt benutzt, als Absperrflüssigkeit rektifiziertes Petroleum vom Siedepunkt  $> 210^\circ$ . Bei den Sulfaten, namentlich denen des Cers, Zirkons und Zinns, machte sich eine Reaktion mit dem Petroleum durch Dunkelwerden bemerkbar. Die Dauer der Messung war jedoch gewöhnlich zu kurz, als daß dadurch die Resultate gelitten haben dürften. Die Darstellung der Verbindungen erfolgte nach der einschlägigen Literatur.

Subst.	Einwage	vedr. Petrol. cm <sup>3</sup>	Temp. °	Dichte	Mol.-Vol.
Mn <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .	7,5833	2,3293	15	3,24	122,8
Tl <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .	5,3856	1,0297	15	5,22	133,2
Bi <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .	7,8688	1,5487	15	5,08	138,7
Zr(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .	5,2522	1,6299	16	3,22	88,0
Ce(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .	3,7346	0,9546	18	3,91	85,0
Sn(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .	7,5431	2,1867	18	3,45	90,4
Th(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .	3,3625	0,7723	18	4,37	97,0
U(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .	2,6155	0,6908	18	4,60	94,1
UO <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	5,0053	0,9550	18	5,24	69,9
TeCl <sub>4</sub> .	1,9664	0,6018	18	3,26	82,6
UO <sub>3</sub> .	—	—	15	7,29	39,2
LaF <sub>3</sub> .	5,2815	1,1742	15	4,49	44,0
Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> .	5,7788	1,7602	18	3,28	62,0
K <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> .	3,1680	1,0894	18	2,91	81,8

2. Bestimmungen der Reaktionswärmen. Benutzt wurde ein einfaches Kalorimeter nach NERNST.<sup>1)</sup> In einen Porzellanbecher von  $\frac{3}{4}$  Liter Inhalt wurde ein Becherglas von  $\frac{1}{2}$  Liter eingekittet und mit einem dreifach durchbohrten Deckel für das BECKMANN'sche Thermometer ( $\frac{1}{10}^{\circ}$ ), den Glasrührer und den Einfülltrichter versehen. Die Reaktion wurde direkt im Becherglas vollzogen. Da nur schnell verlaufende Reaktionen (10—60 Sekunden) zur Untersuchung gelangten, fiel eine Korrektur wegen Wärmestrahlung weg. Innerhalb einer Minute blieb die Temperatur bei 1—2° Steigerung konstant. Die Reaktion wurde in 500 ccm Wasser vollzogen. Für den Apparat, Rührer und das Thermometer wurde als Korrektur 0,020 Kalorien pro Grad Temperatursteigerung in Rechnung gestellt.

Untersucht wurden die Auflösungswärmen der Sulfate, Chloride drei- und vierwertiger Metalle in Wasser oder alkalischer Lösung. Aus dem Unterschied der beiden Reaktionswärmen



läßt sich ohne weiteres die Wärmetönung der Reaktion



berechnen unter der Annahme, die in den allermeisten Fällen sicher zutrifft, daß die Hydratationswärme des Oxydes nur gering positiv oder negativ ist.

<sup>1)</sup> W. NERNST, *Theoret. Chemie* 7. Aufl. 1913, 626.

In folgender Tabelle sind die Ergebnisse zusammengestellt:

## II.

Reaktion mit	Einwage	Temp.- steig. in °	Reaktions- wärme in Kal.	Wärmetönung Oxyd + SO <sub>3</sub> bzw. Metall + Halog. in Kal	Reaktion Zersetzung durch
Tl <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> <sup>1)</sup> .	2,3850	0,085	13,1	105	Hydrolyse
Mn <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> <sup>1)</sup>	3,5500	0,550	32,1	85	"
Sb <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .	4,6301	2,005	118,7	79,1	NaOH aq
Bi <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .	4,2262	0,680	54,6	102	"
Sa(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .	3,6371	1,555	91,1	46,5	"
Zr(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .	1,1900	0,220	36,7	104	"
Ce(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .	2,2501	0,450	34,5	103,5	"
Th(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .	0,8925	0,085	22,5	115,5	"
U(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .	1,8285	0,460	56,5	78	"
UO <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) .	2,2975	0,510	42,3	50	KOH aq
ZrCl <sub>4</sub> .	0,3725	0,165	54,3	142	NH <sub>3</sub> aq
TeBr <sub>4</sub> .	2,9813	0,090	7,05	57	COO · NaCH <sub>3</sub> aq
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> } .	1,0322	0,640	105,8	—	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 6 HCl aq
LaF <sub>3</sub> } .	—	-0,07	-22	402	LaCl <sub>3</sub> aq + KHF <sub>2</sub> aq

<sup>1)</sup> Einfache Wärmeentwicklung durch Hydrolyse. In Lösung ließ sich Tl<sup>III</sup> und Mn<sup>III</sup> nicht mehr nachweisen, dagegen etwas Tl<sup>+</sup> : T<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> ist nur schwierig wasserfrei ohne Reduktion darzustellen.

**Zürich**, Gerichtlich-medixinisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Juni 1928.

Über Molekular- und Atomvolumina. 20.<sup>1)</sup>

## Notiz über die Raumbeanspruchung von Wasserstoff in Metallhydriden.

Von WILHELM BILTZ.

Im Abschnitt V meiner Abhandlung „Zur Kenntnis des Volumgesetzes der festen Stoffe“<sup>2)</sup> und ausführlicher in einer Annalenarbeit<sup>3)</sup> wurde gezeigt, daß Wasserstoff in organische Verbindungen, soweit bekannt, ausnahmslos mit einem Werte eingeht, der seinem halben Nullpunkts-Atomvolumen 5,8 nahe kommt. Die Erfahrungen auf anorganischem Gebiete waren hier ungenau und spärlich. Immerhin schien das damals an Nichtmetall-, Halbmetall- und Metallhydriden vorliegende Versuchsmaterial die vorsichtige Aussage zu rechtfertigen, wonach auch hier die Raumbeanspruchung durch Wasserstoff der halben des elementaren Wasserstoffs gleicht.<sup>4)</sup> Vor kurzem sind nun die bisherigen, sehr lückenhaften und zum Teil unzutreffenden Angaben über salzartige und salzähnliche Metallhydride durch zwei Arbeiten ergänzt und richtig gestellt, die man einerseits M. PROSKURNIN und I. KASARNOWSKY,<sup>5)</sup> andererseits A. SIEVERTS und A. GOTTA<sup>6)</sup> verdankt. Wertet man die Dichteangaben dieser Autoren im Sinne des Volumsatzes aus, so ergibt sich folgendes:

<sup>1)</sup> Abh. 19, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **172** (1928), 385.

<sup>2)</sup> W. BILTZ, *Nachr. d. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, math.-phys. Kl.* 16. Juli 1926.

<sup>3)</sup> W. BILTZ, *Ann.* **453** (1927), 259.

<sup>4)</sup> E. MOLES, *Anales de l. Soc. Española d. Fis. y Quim* **25** (1927), 204, hat inzwischen die Materialsammlung zu dieser Frage vermehrt und ist zu einer Bestätigung des ursprünglichen Ergebnisses gelangt mit dem Zusatze, daß in vielen Fällen eine Beziehung der Wasserstoffvolumina zu der Stellung des Verbindungspartners im periodischen System unverkennbar ist, wie das ja auch sonst der Fall ist. Das ihm zur Verfügung stehende Versuchsmaterial an salzartigen Metallhydriden war aber noch nicht zu einem sicheren Einblicke in die bei diesen obwaltenden Verhältnisse ausreichend.

<sup>5)</sup> M. PROSKURNIN u. I. KASARNOWSKY, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **170** (1928), 301.

<sup>6)</sup> A. SIEVERTS u. A. GOTTA, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **172** (1928), 1.

Tabelle 1.

	1	2	3	4	5	6 <sup>4)</sup>
	Molvol. d. Hydride gef.	Molvol. d. Hydride red. für $T = 0$	Nullp.- Vol. d. Metalle	Nullp.- Vol. d. Hydride ber.	Spalte 4 Spalte 2	H-Vol. im Hydrid
LiH . . .	9,8	9,6	12,6	24,2	(2,52)	(3,3)
NaH . .	17,4	17,1	22,8	34,4	2,01	5,7
KH . . .	27,3	26,8	43,4	55,0	2,05	5,1
RbH . .	33,3	32,6	53,1	64,7	1,98	6,0
CsH . . .	39,1	38,3	65,9	77,5	2,02	5,3
CaH <sub>2</sub> . .	24,8	24,6	25,5	48,7	1,98	5,9
BaH <sub>2</sub> . .	33,1	32,8	38	61,2	1,87	6,9
LaH <sub>2,76</sub> .	24,3	24,1	20,4	52,4	2,17	5,0
CeH <sub>2,69</sub> .	25,7	25,4	20,4	51,6	2,03	5,7
PrH <sub>2,84</sub> .	25,8	25,5	21,2	54,1	2,12	5,3
					2,02 ± 0,03	5,7 <sup>5)</sup>

1. In Tabelle 1 finden sich die aus den Messungen an den Hydriden der Alkalimetalle, einiger Erdalkalimetalle und einiger seltener Erdmetalle berechneten Molekularvolumina. Daneben finden sich die für den Typus  $MH$  um 2% und die für den Typus  $MH_{>1}$  um 1% reduzierten Nullpunkts-Molekularvolumina. Die Reduktionsbeträge sind nach den Erfahrungen an anderen Salzen geschätzt und ihre Unsicherheiten ohne erhebliche Bedeutung für das folgende. In der Spalte 4 stehen die Nullpunkts-Molekularvolumina, wie sie sich als Summen der Nullpunkts-Atomvolumina berechnen. Das Nullpunkts-Atomvolumen des Wasserstoffs ist mit 11,6 eingesetzt; die Nullpunkts-Atomvolumina der Alkalimetalle (Spalte 3) kennen wir dank einer neueren Untersuchung von F. SIMON und E. VOHSEN<sup>6)</sup> mit voller Sicherheit der ersten Stelle vor dem Komma. Die Spalte 5 gibt die Quotienten aus berechneten und beobachteten Molekularvolumen. Der Mittelwert dieser Quotienten ist  $2,02 \pm 0,03$  d. h. bei Hydridbildung aus diesen Elementen tritt eine Kontraktion der Nullpunktsvolumina auf die Hälfte ein. Am besten trifft

<sup>1)</sup> Nach M. PROSKURNIN u. I. KASARNOWSKY.

<sup>2)</sup> Nach A. SIEVERTS u. A. GOTTA.

<sup>3)</sup> Nach F. SIMON u. E. VOHSEN.

<sup>4)</sup> Berechnet durch Subtraktion des halben Metall-Nullp.-Vol. vom Nullp.-Vol. des Hydrids.

<sup>5)</sup> Aus dem von G. F. HÜTTIG u. F. BRODKORB, [Z. anorg. u. allg. Chem. 153 (1926), 243] angegebenen Röntgenvolumen des Kupferhydrids würde ein H-Vol. = 5,1 folgen.

<sup>6)</sup> F. SIMON u. E. VOHSEN, Z. phys. Chem. 133 (1928), 180.

das bei den vier schwereren Alkalimetallen zu, wo die Präparate wohl am vollkommensten definiert waren. Lithium steht abseits, und auch Barium fällt ein wenig heraus, beides im Sinne der periodisch-systematischen Sonderheiten des Volumsatzes. Das Resultat faßt das zusammen, was einzeln aus den bisherigen Erfahrungen schon bekannt war: In salzartigen Verbindungen ist die Raumbeanspruchung der Ionen stark elektropositiver Metalle nahezu halb so groß, wie die der Metalle selbst, und das Wasserstoffvolumen in Verbindungen ist nahezu halb so groß, wie das im festen Elemente. Um das Letztere noch in anderer Weise an den Tag zu legen, sind in Tabelle 1 die Wasserstoffräume vermerkt, die sich ergeben, wenn man die reduzierten Hydridvolumina um die halben Nullpunktsatomvolumina der Metalle vermindert. Das Mittel ist 5,7 gegen 5,8, dem halben Wasserstoff-Nullpunktswert.

2. Nach der Auswertung nur auf Grund des spezifischen Gewichtes muß man mit SIEVERTS und GOTTA den Eindruck gewinnen, daß zwischen den Hydriden der Erdalkalimetalle und der seltenen Erdmetalle eine Grenze zu ziehen sei. Dem widerspricht freilich, wie die genannten Verfasser betonen, die Ähnlichkeit der Bildungswärmen in beiden Gruppen. Bei der Auswertung nach Molekularräumen fällt ein volumchemischer Unterschied weg. Die seltenen Erden gesellen sich, nach dem Volumen der Hydride beurteilt, unzweifelhaft zu den alkalischen Erden und den Alkalimetallen. Wohl aber bleibt ein Unterschied bestehen gegenüber den Hydriden von Vanadin, Chrom und Palladium. Die Unterlagen sind hier nicht so sicher, daß eine Reduktion der Messungen auf den Nullpunkt Bedeutung hätte. Aber man sieht aus den Angaben der Tabelle 2, insbesondere aus Spalte 4, wie hier die Kontraktion der Elemente bei der Hydridbildung viel geringer ist; statt

Tabelle 2.

	1 <sup>1)</sup> Molvol. d. Hydride gef.	2 Atomvol. d. Metalle	3 Molvol. d. Hydride ber.	4 Spalte 3 Spalte 1	5 <sup>2)</sup> H-Vol. im Hydrid
VH <sub>0,56</sub> .	9,73	9,0	15,5	1,59	1,3
CrH <sub>0,36</sub> .	7,72	7,4	10,4	1,35	1,2
PdH <sub>0,55</sub> .	9,97	9,0	15,4	1,55	1,8

<sup>1)</sup> Nach A. SIEVERTS u. A. GOTTA.

<sup>2)</sup> Berechnet durch Subtraktion des vollen Metall-Atomvolumens vom Molekularvolumen des Hydrids.

des Quotienten 2 finden wir zwischen 1,35 und 1,59 liegende Werte. Das Ursächliche dürfte darin zu suchen sein, daß hier im Gegensatz zu den Hydriden der Tabelle 1 nicht Verbindungen des Wasserstoffs, sondern Lösungen des Wasserstoffs vorliegen; mit Lösungsvorgängen sind aber im allgemeinen nur verhältnismäßig kleine Volumänderungen verbunden, und so werden, wie der Vergleich von Spalte 2 mit Spalte 1 und Spalte 5 der Tabelle zeigt, diese Metalle durch die Wasserstoffwirkung nicht sehr stark aufgeweitet. Eine Kontraktion der Metalle selbst ist hier ebensowenig zu erwarten, wie eine solche bei anderen Verbindungen der Halbmetalle und Edelmetalle bisher sonst nachgewiesen werden konnte; zudem enthalten die Hydride dieser Metalle schwerlich Metallionen. Die volumchemischen Auswirkungen der Hydridbildung lassen sich somit durch das gegensätzliche Wesen der Vorgänge verstehen: Im ersten Falle Übergang von Wasserstoff in negative Wasserstoffionen und von Metall in Metallionen; im zweiten Falle Lösen von Wasserstoff in wenig verändertem Metall.

Die Hydride von Titan und Zirkon wird man eher der ersten, als der zweiten Klasse zuzurechnen geneigt sein; denn die nach Art der Tabelle 1 berechneten Quotienten liegen bei 2,3 bis 2,2. Aber man wird über den Zustand der Halbmetallatome in diesen Verbindungen volumchemisch zurzeit kaum etwas aussagen können.

3. Die Raumerfüllung des Protons und des negativen Wasserstoffs ist sicherlich äußerst verschieden. An dem vorliegenden Befund ist demnach wohl das merkwürdigste, daß in vielen Fällen die Raumbeanspruchung von Wasserstoff in organischen Verbindungen, in Nichtmetallhydriden und in salzartigen Hydriden die gleiche und zwar nahezu die Hälfte der des festen elementaren Wasserstoffs ist:

Atomvol. von H.

In organischen Verbindungen . . .	5,8 <sup>1)</sup>
In Nichtmetallhydriden . . . etwa	5,6 <sup>2)</sup>
In salzartigen Hydriden . . . . .	5,7 <sup>3)</sup>
In elementarem Wasserstoff . . .	11,6 <sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> W. BILTZ, *Ann.* 453 (1927), 262.

<sup>2)</sup> W. BILTZ, *Nachr. d. Ges. d. Wiss. z. Göttingen.* 16, Juli 1926, *An. d. l. Soc. Espan. d. Fis. y Quim.* 25 (1927), 204.

<sup>3)</sup> Tabelle 1 dieser Abhandlung.

<sup>4)</sup> W. BILTZ, *Ann.* 453 (1927), 262.

Die Bereiche, mit denen Wasserstoffpartikel zum Aufbau eines Kristallraumes beitragen, sind somit in vielen Fällen die gleichen, obschon die Zustände dieser Wasserstoffpartikel denkbar verschieden sind, und zwar sind sie nahezu halb so groß, wie der Bereich ist, den eine Wasserstoffpartikel im kristallisierten Wasserstoff am Nullpunkte einnimmt. Hier scheint ein des weiteren Befragens allerbedürftigstes Beispiel aus der Volumenchemie der Kristalle vorzuliegen.

*Hannover, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.*

Bei der Redaktion eingegangen am 13. Juni 1928.

---

## Bestimmung der Dipolmomente aus kritischen Größen.

Von J. K. SYRKIN.

Betrachten wir die Atome und Molekeln als eine Gesamtheit positiver Kerne und negativer Elektronen, so haben wir auch zugleich die Möglichkeit zu bestimmen, welcher Art die zwischen den Molekeln wirkenden Kräfte sind, wenn erstere den einen oder den anderen Aggregatzustand bilden. Diese Kräfte elektrostatischer Natur sind durch Ladungen bedingt, aus welchen die Molekeln aufgebaut sind. Im einfachsten Falle, wenn gleichnamige Ladungen vorherrschen, haben wir es mit Ionen zu tun, die aufeinander dem COULOMB'schen Gesetz gemäß wirken, wobei im Falle geringer Entfernungen die Kraftfelder der peripherischen Elektronenhüllen in Betracht gezogen werden müssen.

Die Elektrostatik bietet uns die Möglichkeit, die Frage bezüglich derjenigen Kräfte zu entscheiden, welche zwischen den sogenannten neutralen Molekeln wirksam sind. Wenn die elektrischen Schwerpunkte der positiven und negativen Ladungen miteinander nicht zusammenfallen, erhalten wir elektrische Dipole; im Falle höherer Elektrosymmetriegrade Quadrupole und Oktipole. Das Kraftgesetz wird davon abhängig sein, ob die Molekel ein Dipol oder ein Quadrupol darstellt und welcher Art das Dipol ist. Wenn das Dipol starr und undeformierbar ist, so wird die Wechselwirkung sich in der gegenseitigen Orientierung äußern. Andernfalls erfolgt eine Deformierung oder Polarisierung der Molekel, die eine Änderung des Moments des Dipols bewirkt. Allgemein gesagt muß man sowohl orientierende als auch polarisierende Kräfte berücksichtigen, obschon sie sich in verschiedenem Grade äußern. Polarisationskräfte kann man in erster Annäherung als von der Temperatur unabhängig betrachten, wogegen die gegenseitige Orientierung mit zunehmender Temperatur abnimmt. Im Falle von Dipol- und Quadrupolmolekeln werden bei nicht zu hohen Temperaturen die orientierenden Kräfte von vorherrschender Wirkung sein, wie dieses aus dem Vergleich

von DEBYE<sup>1)</sup> und KEESOM<sup>2)</sup> ersichtlich ist. Nur im Falle einatomiger Stoffe — der Edelgase und der Metaldämpfe — läßt sich die Wechselwirkung auf Polarisationskräfte zurückführen.<sup>3)</sup> In der vorliegenden Abhandlung werden wir nur orientierende Kräfte von dipolen Stoffen berühren. Bekanntlich wird ein Dipol durch die Größe des Moments gekennzeichnet, das durch das Produkt aus Ladung  $\times$  Länge ausgedrückt wird. Dipolmomente müssen als kennzeichnende Eigenschaften eines Stoffes betrachtet werden, analog z. B. den Dimensionen usw. Eine ganze Reihe von Eigenschaften ist von der Größe des Moments abhängig.

Der im Schrifttum über Dipolmomente vorhandene Stoff bietet uns ein buntes Bild dar. Die verschiedenen Methoden beruhen auf Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von der Temperatur, Elektrostriktion, elektrostatischen Drehfeldern, Anwendung der Virialkoeffizienten der Zustandsgleichung, Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von der Konzentration der Lösung usw. Diese Methoden geben verschiedene Werte für einen und denselben Stoff. Jede dieser Methoden ist für bestimmte Stoffe geeignet. Es ist von Interesse die Dipolmomente nach einheitlicher Methode für alle Stoffe zu berechnen durch Anwendung bekannter charakteristischer Konstanten, wie die kritischen Größen solche darstellen.

Die statistische Mechanik liefert für die mittlere Energie  $\bar{\epsilon}$  zweier starrer Dipole den Wert<sup>4)</sup>

$$\bar{\epsilon} = -\frac{m^2}{r^3} \left[ \frac{\int_1^2 (e^{cx} + e^{-cx}) \frac{x dx}{\sqrt{x^2 - 1}}}{\int_1^2 (e^{cx} - e^{-cx}) \frac{dx}{\sqrt{x^2 - 1}}} - \frac{1}{c} \right]. \quad (1)$$

Hier ist

$$c = \frac{m^2}{r^3 k T}$$

$m$  = das Dipolmoment;  $k$  = BOLTZMANN'sche Konstante  $= 1,37 \cdot 10^{-16}$ ;  
 $T$  = abs. Temperatur;  $r$  = Dipolabstand.

<sup>1)</sup> *Ph. Z.* 21 (1920), 178.

<sup>2)</sup> Comm. of the Leiden, Phys. Lab. Suppl. No. 2, 246, (1912); No. 2, 39b, (1916); *Ph. Z.* 22 (1921), 129.

<sup>3)</sup> F. ZWICKY, *Ph. Z.* 22 (1921), 14.

<sup>4)</sup> M. REINGANUM, *Ann. Phys.* 38 (1912), 649.

Bei  $\lim T = 0$  erhält man

$$\bar{\varepsilon} = - \frac{2m^2}{r^3}. \quad (2)$$

Bei großem  $T$  ist

$$\bar{\varepsilon} = - \frac{2m^4}{3r^6 k T}. \quad (3)$$

Wenn  $V$  das Volumen,  $N$  die Gesamtzahl der Molekeln,  $r$  den gegenseitigen Abstand bedeutet, so ist die Gesamtenergie

$$U = \int_d^\infty \frac{2\pi N^2 \bar{\varepsilon} r^2 dr}{V}. \quad (4)$$

Wie ersichtlich, kann die Gesamtenergie auf diese Weise nicht für  $\bar{\varepsilon} = -\frac{2m^2}{3}$  bestimmt werden, da auf diese Weise  $U$  von der oberen

Grenze des Integrals abhängig sein würde. Setzt man  $\bar{\varepsilon} = -\frac{2m^4}{3r^6 k T}$ , so finden wir für hohe Temperaturen

$$U = - \frac{4}{9} \frac{N^2 \pi m^4}{V d^3 k T}. \quad (5)$$

Hier bedeutet  $d$  die nächste Entfernung zwischen den Zentren der Molekeln.

Der Wert von  $U$  für die potentielle Energie kann aus der Zustandsgleichung erhalten werden. Aus der Gleichung von VAN DER WAALS ist

$$U = - \frac{a}{V}, \quad (6)$$

wo  $a$  die entsprechende Attraktionskonstante bedeutet.

Wir finden  $m$ , indem wir alle Stoffe in einem übereinstimmenden Zustande bei der kritischen Temperatur  $T_{kr.}$ , dem Volumen ( $V_{kr.}$ ) und dem Drucke ( $P_{kr.}$ ) betrachten. Die Gleichung von VAN DER WAALS gibt

$$\frac{a}{b} = \frac{27}{8} R T_{kr.} \quad V_{kr.} = 3b. \quad (7)$$

Hieraus folgt

$$U_{kr.} = - \frac{9}{8} R T_{kr.}. \quad (8)$$

Ferner finden wir nach VAN DER WAALS aus  $b = 4N \cdot \frac{4}{3} \pi \left(\frac{d}{2}\right)^3$

$$d^3 = \frac{V_{kr.}}{2\pi N} \quad (9)$$

und

$$m = \sqrt{\frac{9}{8} \frac{k}{N\pi}} \sqrt{T_{kr.} V_{kr.}}. \quad (10)$$

Da  $k = 1,37 \cdot 10^{-16}$  und  $N = 6,06 \cdot 10^{23}$ , so ergibt sich

$$m = 9 \cdot 10^{-21} \sqrt{T_{kr.} V_{kr.}}. \quad (10a)$$

Bei der Ableitung benutzten wir die bekannte VAN DER WAALS'sche Gleichung. Andere Zustandsgleichungen ergeben Werte von  $m$  mit anderen numerischen Koeffizienten. So ist z. B. nach WOHL

$$U_{kr.} = -1,8 R T_{kr.} \quad \text{und} \quad b = \frac{V_{kr.}}{4}.$$

Wir bemerken, daß die Gleichung von D. BERTHELOT für  $U$  den Wert  $-\frac{a}{V T}$  gibt, was analog dem Ausdruck (5) ist.

Vom Standpunkt der Theorie der übereinstimmenden Zustände müssen wir eine solche Beziehung haben

$$\frac{a}{V_{kr.}} = \alpha T_{kr.},$$

wo  $\alpha$  ein numerischer Koeffizient ist.

Statt des Koeffizienten  $9 \cdot 10^{-21}$  nehmen wir  $3,58 \cdot 10^{-21}$ . Letzteren finden wir, indem wir die Gleichung (10a) lösen und für  $m$   $1,3 \cdot 10^{-18}$  einsetzen, d. h. das Dipolmoment von  $(C_2H_5)_2O$ , welches wohlbekannt und für welches eine Reihe von Autoren übereinstimmende Werte angeben. So finden wir

$$m = 3,58 \cdot 10^{-21} \sqrt{T_{kr.} V_{kr.}}. \quad (11)$$

Es soll bemerkt werden, daß analoge Fälle vorhanden sind, wenn der Charakter einer Beziehung bekannt ist und die Größe des numerischen Koeffizienten durch Einsetzen gefunden wird, wie es in Formel (11) der Fall ist. Dies bezieht sich z. B. auf die wohlbekannte Formel von LINDEMANN zur Bestimmung der infraroten Frequenzen aus Temperatur und Volumen beim Schmelzpunkt.

Diese Ausführungen, die zu Formeln (10a) und (11) führen, sind analog denen, die von DEBYE angewandt worden sind zur vereinfachten Berechnung der Quadrupolmomente aus der Polarisationszwischenwirkung. Der Unterschied liegt darin, daß in unserem Fall von Dipolen die Rede ist, und daß Orientierungskräfte berücksichtigt worden sind.

Auf Grund der Beziehungen zwischen  $T_{kr.}$ ,  $P_{kr.}$  und  $V_{kr.}$  ( $V_{kr.} = \frac{R T_{kr.}}{3,75 P_{kr.}}$ ) können wir den Ausdruck für das Moment so schreiben

$$m = 1,66 \cdot 10^{-20} \frac{T_{kr.}}{\sqrt{P_{kr.}}} \tag{12}$$

oder

$$m = 6,9 \cdot 10^{-18} \sqrt{a}. \tag{13}$$

Es ist beachtenswert, daß  $\sqrt{a}$  von der Dimension eines Dipolmoments ist.<sup>1)</sup> Die nach (11), (12), (13) berechneten Momente ergeben naturgemäß das gleiche Resultat. Wir geben der Formel (12) den Vorzug, da sie  $T_{kr.}$  und  $P_{kr.}$  enthält, Größen, welche direkt aus dem Versuch erhalten werden können. Folgende Tabelle enthält die Werte der nach Formel (12) berechneten Dipolmomente.

Tabelle 1.

Stoff	$T_{kr.}$	$P_{kr.}$	$m \cdot 10^{18}$	Stoff	$T_{kr.}$	$P_{kr.}$	$m \cdot 10^{18}$
Cl <sub>2</sub> . . . . .	417,1	76,1	0,79	SiCl <sub>4</sub> . . . . .	503,1	37	1,37
O <sub>4</sub> . . . . .	154,3	49,71	0,36	GeCl <sub>4</sub> . . . . .	550	38	1,48
N <sub>2</sub> . . . . .	126	33,5	0,36	SnCl <sub>4</sub> . . . . .	591,8	36,95	1,62
Ozon O <sub>3</sub> . . . . .	268,1	67	0,54	SO <sub>2</sub> . . . . .	430,2	77,65	0,82
HCl . . . . .	324,5	81,7	0,60	SO <sub>3</sub> . . . . .	491,4	83,8	0,89
HBr . . . . .	363	74	0,70	N <sub>2</sub> O . . . . .	309,6	71,65	0,61
HJ . . . . .	423,5	70	0,84	NO . . . . .	180,2	64,6	0,37
H <sub>2</sub> O . . . . .	647	217,5	0,73	NO <sub>2</sub> . . . . .	431,3	100	0,72
H <sub>2</sub> S . . . . .	373,5	89,1	0,66	CO . . . . .	134,4	34,6	0,38
H <sub>2</sub> Se . . . . .	411	91	0,715	CO <sub>2</sub> . . . . .	304,1	72,9	0,59
NH <sub>3</sub> . . . . .	406	112,3	0,64	CS <sub>2</sub> . . . . .	546,1	72,9	1,06
PH <sub>3</sub> . . . . .	325	64,3	0,67	HCN . . . . .	456,6	53,2	1,04
SiF <sub>4</sub> . . . . .	271,6	50	0,64	COCl <sub>2</sub> . . . . .	455,1	56	1,01

<sup>1)</sup> Falls die kritischen Größen nicht bekannt sein sollten, kann man die Ausdrücke (11) und (12) umformen unter Benutzung der mittleren Beziehungen:  $T_{sied.} = 0,64 T_{kr.}$ ;  $V_{kr.} = 2,66 V_{sied.}$  (LORENZ, Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit, S. 30). Wir bemerken noch, daß die Momente für HCl, HBr und HJ im Kristallgitter, die von BORN und KORNFELD [*Ph. Z.* 24 (1923), 121] aus der Sublimationswärme und dem nach ihnen vorgeschlagenen Modell bestimmt worden sind, nach der Formel berechnet werden können:

$$m = 3,82 \cdot 10^{-20} \sqrt{T_{sied.} V_{sied.}} \tag{11 a}$$

Stoffe	$T_{sied.}$	$d_{sied.}$	$m \cdot 10^{18}$ (B. K.)	$m \cdot 10^{18}$ (Formel 11 a)
HCl . . . . .	190,2	1,187	2,90	2,92
HBr . . . . .	204,4	2,157	3,35	3,34
HJ . . . . .	237,4	2,799	3,89	3,98

Wie hieraus ersichtlich, stimmen die Resultate gut überein. Sollte das Modell von BORN und KORNFELD richtig sein, so müßten aus der Kombination

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Stoff	$T_{kr.}$	$P_{kr.}$	$m \cdot 10^{18}$	Stoff	$T_{kr.}$	$P_{kr.}$	$m \cdot 10^{18}$
$C_2N_2$ . . . . .	401,4	59,7	0,86	$C_2H_2$ . . . . .	309	62	0,65
$CH_3F$ . . . . .	318	62	0,67	$C_3H_4$ . . . . .	282,8	50,9	0,66
$CH_3Cl$ . . . . .	414,6	65,8	0,85	$CH_3NH_2$ . . . .	430	73,6	0,83
$CHCl_3$ . . . . .	536	53,8	1,21	$C_2H_5NH_2$ . . . .	456,3	55,5	1,02
$CCl_4$ . . . . .	556,2	45	1,38	$C_3H_7NH_2$ . . . .	496,9	46,8	1,21
$C_2H_5Cl$ . . . . .	455,6	54	1,03	$(CH_3)_2NH$ . . . .	437,6	52,4	1,00
$C_2H_5Br$ . . . . .	503,9	61,5	1,07	$(C_2H_5)_2NH$ . . .	496,4	36,6	1,36
$C_2H_4Cl_2$ . . . . .	561,5	53	1,28	$(C_3H_7)_2NH$ . . .	550,1	31	1,64
$CH_3CHCl_2$ . . . .	533,1	54,9	1,19	$(CH_3)_3N$ . . . . .	417	41	1,08
$C_3H_7Cl$ . . . . .	503,1	45,2	1,24	$(C_2H_5)_3N$ . . . .	532	30	1,61
$C_6H_5F$ . . . . .	559,6	44,6	1,39	$C_6H_5NH_2$ . . . .	698,7	52,35	1,6
$C_6H_5Cl$ . . . . .	632,3	44,6	1,57	$C_6H_5N(CH_3)_2$ . .	687,5	35,8	1,91
$C_6H_5Br$ . . . . .	670,1	44,6	1,66	$C_6H_4CH_3N(CH_3)_2$	667,9	30,8	2,00
$C_6H_5J$ . . . . .	721,1	44,6	1,79	ortho			
$(CH_3)_2O$ . . . . .	400,2	53	0,91	$HCO_2CH_3$ . . . .	487,1	59,25	1 05
$CH_3OC_2H_5$ . . . .	441,5	46,3	1,08	$CH_3CO_2CH_3$ . .	506,8	46,33	1,24
$(C_2H_5)_2O$ . . . . .	466,9	35,6	1,3	$C_2H_5CO_2CH_3$ . .	530,5	39,52	1,40
$C_4H_4S$ . . . . .	590,4	47,7	1,42	$C_3H_7CO_2CH_3$ . .	554,4	34,28	1,57
$CO(CH_3)_2$ . . . . .	505,9	52,2	1,16	$C_3H_7CO_2CH_3$ iso	540,6	33,87	1,54
$CH_3OH$ . . . . .	513,1	78,5	0,96	$C_4H_9CO_2CH_3$ . .	566,8	31,5	1,68
$C_2H_5OH$ . . . . .	516,2	63	1,08	$HCO_2C_2H_5$ . . . .	508,4	46,76	1,23
$C_3H_7OH$ . . . . .	536,8	50,2	1,26	$CH_3CO_2C_2H_5$ . .	523,2	38	1,41
$C_3H_7OH$ iso . . . .	507,7	53,1	1,16	$C_2H_5CO_2C_2H_5$ . .	546	33,18	1,57
$C_4H_9OH$ (iso) . . .	550,7	48,3	1,31	$C_3H_7CO_2C_2H_5$ . .	565,9	30,24	1,71
$CH_3CO_2H$ . . . . .	594,7	57,1	1,31	$C_3H_7CO_2C_2H_5$ iso	553,5	30,13	1,67
$C_2H_5CO_2H$ . . . .	612	52,9	1,39	$HCO_2C_3H_7$ . . . .	537,9	40,08	1,41
$C_6H_5CH_3$ . . . . .	593,7	41,6	1,53	$CH_3CO_2C_3H_7$ . .	549,3	33,2	1,58

Die kritischen Daten sind aus LANDOLT-BÖRNSTEIN<sup>1)</sup>, VAN LAAR<sup>2)</sup> und PICKERING<sup>3)</sup> entnommen.

Zum Vergleich unserer Werte mit den Resultaten anderer Autoren führen wir folgende Tabelle an.<sup>4)</sup>

der Formel der oben erwähnten Autoren mit Formel (11a) die Sublimationswärmen sich leicht berechnen lassen. Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß die Momente nach BORN und KORNFIELD zu groß ausfallen.

<sup>1)</sup> Phys.-Chem. Tabellen, 1923; Ergänz. 1927.

<sup>2)</sup> Die Zustandsgleichung, S. 181, 1924.

<sup>3)</sup> A review of the lit. relating to the critic. const.; *Scient. Pap. Bur. of Stand.* 21 (1926), 597.

<sup>4)</sup> Zusammenfassend bei BLÜH, *Phys. Z.* 27 (1926), 226; DEBYE, *Handb. der Radiolog.* 6, 597, 1925; *Handbuch d. Physik* (GEIGER, SCHEEL) 12, 547, 1927; V. HENRY, *Structure des Molecules*, 19, 1925; EBERT, *Z. Phys. Chem.* 113, (1924), 1; 114 (1925), 430; P. SMYTH, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 46 (1924), 2151 47 (1925), 1894; WO. OSTWALD, *Kolloid. Z.* 45 (1928), 56.

Tabelle 2.

Stoffe	$m \cdot 10^{18}$	$m \cdot 10^{18}$ (andere Autoren)
HCl . . . . .	0,60	1,034 <sup>1)</sup> ; 1,03 <sup>2)</sup> ; 1,48 <sup>3)</sup> ; 0,3316 <sup>4)</sup> (quanten); 2,90 <sup>5)</sup> ; 2,15 <sup>6)</sup> 7)
HBr . . . . .	0,70	0,79 <sup>8)</sup> ; 3,35 <sup>5)</sup> ; 1,788 <sup>2)</sup> ; 0,252 <sup>4)</sup> (quanten)
HJ . . . . .	0,84	0,38 <sup>1)</sup> ; 3,89 <sup>5)</sup> ; 0,146 <sup>4)</sup> (quanten).
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O . . . . .	1,3	1,22 <sup>9)</sup> ; 1,423 <sup>10)</sup> ; 1,27 <sup>11)</sup> ; 1,2 <sup>12)</sup> ; 0,99 <sup>13)</sup> ; 1,2 <sup>34)</sup> 1,22—1,24 <sup>14)</sup> ; 1,18 <sup>15)</sup> ; 1,2 <sup>16)</sup> ; 1,18 <sup>22)</sup>
CO <sub>2</sub> . . . . .	0,59	0,3 ± 0,15 <sup>18)</sup> ; 0,142 <sup>20)</sup> ; < 0,13 <sup>27)</sup> ; 0,06 <sup>8)</sup> ; 0,145 <sup>28)</sup> ; 0 <sup>29)</sup> ; 0,108 - 0,147 <sup>30)</sup>
CHCl <sub>3</sub> . . . . .	1,21	1,15 <sup>14)</sup> ; 0,95 <sup>31)</sup> ; 0,136 <sup>11)</sup> ; 1,26 <sup>10)</sup> ; 1,00 <sup>16)</sup> ; 1,05 <sup>34)</sup>
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> . . . . .	1,24	1,67 <sup>14)</sup> ; 1,33 <sup>34)</sup> ; > 1,44 <sup>33)</sup>
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> . . . . .	1,41	1,74 <sup>14)</sup> ; 1,34 <sup>34)</sup>
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO . . . . .	1,16	2,70 <sup>14)</sup> ; 0,34 <sup>22)</sup> ; 0 <sup>23)</sup> ; 1,28 <sup>34)</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl . . . . .	1,03	1,63 <sup>14)</sup>
J <sub>2</sub> . . . . .	1,38	1,4 <sup>14)</sup> [1,38 nach Form. (11) mit $T_{kr.}$ 785; $d_{kr.}$ 1,336]
CO . . . . .	0,38	0,13—0,14 <sup>21)</sup> ; 0,118 <sup>26)</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl . . . . .	1,57	1,55 <sup>14)</sup> ; 1,58 <sup>32)</sup> ; 0,645 <sup>16)</sup> ; 1,61 <sup>30)</sup>
H <sub>2</sub> O . . . . .	0,73	2,39 <sup>17)</sup> ; 1,87 <sup>18)</sup> ; 2,61 <sup>19)</sup> ; 0,57 <sup>21)</sup> 22); 0,17—0,24 <sup>25)</sup> ; 0,74 <sup>11)</sup> ; 1,04—1,98 <sup>33)</sup> ; 1,7 <sup>14)</sup>
SO <sub>2</sub> . . . . .	0,82	1,6 <sup>17)</sup> ; 1,76 <sup>18)</sup> ; 1,61 <sup>8)</sup> ; 1,83 <sup>20)</sup>
NH <sub>3</sub> . . . . .	0,64	0,86 <sup>34)</sup> ; 1,52 <sup>17)</sup> ; 1,53 <sup>18)</sup> ; 1,44 <sup>8)</sup> ; 2,38 <sup>19)</sup> ; 1,51 bis 1,46 <sup>24)</sup>
PH <sub>3</sub> . . . . .	0,67	0,55 <sup>24)</sup>
CH <sub>3</sub> OH . . . . .	0,96	1,96 <sup>17)</sup> ; 1,15 <sup>34)</sup> ; 1,61 <sup>18)</sup> ; 0,34 <sup>22)</sup> ; 0 <sup>10)</sup> 23) 11); 1,64 bis 1,62 <sup>35)</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH . . . . .	1,08	0,43 <sup>22)</sup> ; 1,35 <sup>34)</sup> ; 0 <sup>10)</sup> ; 0,53 <sup>11)</sup> ; 1,1 <sup>13)</sup> ; 1,63 <sup>14)</sup> ; 1,73 <sup>35)</sup>
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH . . . . .	1,26	1,53 <sup>9)</sup> ; 0,5 <sup>22)</sup> ; 1,66 <sup>14)</sup> ; 1,48 <sup>34)</sup>
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH (iso) . . . . .	1,31	0,65 <sup>22)</sup> ; 1,72 <sup>9)</sup> ; 1,53 <sup>34)</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br . . . . .	1,66	1,56 <sup>32)</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	1,39	1,91 <sup>32)</sup>
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH (iso) . . . . .	1,16	1,74—1,75 <sup>35)</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br . . . . .	1,07	1,29 <sup>34)</sup> ; 1,56 <sup>33)</sup>
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N . . . . .	1,08	0,86 <sup>33)</sup>
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N . . . . .	1,61	1,11 <sup>33)</sup>
CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> . . . . .	0,83	< 1,05 <sup>34)</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> . . . . .	1,02	1,11 <sup>34)</sup> ; 1,26 <sup>35)</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> . . . . .	1,6	1,20 <sup>34)</sup> ; 1,27—1,35 <sup>33)</sup>
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH . . . . .	1,36	1,1 <sup>33)</sup>
(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> NH . . . . .	1,64	1,00 <sup>33)</sup>
HCN . . . . .	1,04	1,20 <sup>34)</sup>
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H . . . . .	1,31	1,17 <sup>34)</sup> ; 1,30 <sup>33)</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CO <sub>2</sub> H . . . . .	1,39	1,54 <sup>33)</sup>
HCO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> . . . . .	1,05	1,21 <sup>34)</sup> ; > 1,31 <sup>33)</sup>
HCO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> . . . . .	1,23	1,35 <sup>34)</sup> ; > 1,54 <sup>33)</sup>
HCO <sub>2</sub> C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> . . . . .	1,41	1,50 <sup>34)</sup> ; > 1,65 <sup>33)</sup>
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> . . . . .	1,58	1,46 <sup>34)</sup> ; > 1,53 <sup>33)</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> . . . . .	1,57	1,46 <sup>34)</sup> ; > 1,51 <sup>33)</sup>
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (iso) . . . . .	1,67	1,40 <sup>34)</sup> ; > 1,52 <sup>33)</sup>

<sup>1)</sup> ZAHN, *Phys. Rev.* **24** (1924), 400.; <sup>2)</sup> COMPTON and ZAHN, *Phys. Rev.* **23** (1924), 781; <sup>3)</sup> FRIVOLD und HASSEL, *Phys. Z.* **24** (1923), 81; <sup>4)</sup> PAULING, *Phys. Rev.* **27** (1926), 568; <sup>5)</sup> BORN und KORNFIELD, *Phys. Z.* **24** (1923), 121; <sup>6)</sup> FALKENHAGEN und WEIGT, *Phys. Z.* **23** (1922), 87; <sup>7)</sup> FALKENBERG, *Ann. Phys.* **61** (1920), 160; <sup>8)</sup> ZAHN, *Phys. Rev.* **27** (1926), 455; <sup>9)</sup> LANDE, *Z. Phys.* **33** (1925), 169;

<sup>10)</sup> ISNARDI, *Z. Phys.* 9 (1922), 153; <sup>11)</sup> LERTES, *Z. Phys.* 4 (1921), 315; *Phys. Z.* 22 (1922), 611; <sup>12)</sup> HERWEG und PÖTZSCH, *Z. Phys.* 8 (1921), 1; <sup>13)</sup> SÄNGER, *Phys. Z.* 28 (1927), 455; <sup>14)</sup> WILLIAMS, KRCHMA, ALLGEIER, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 49 (1927), 1676; 48 (1926), 1888; *Phys. Z.* 29 (1928), 174, 204; <sup>15)</sup> LERTES, *Z. Phys.* 6 (1921), 61; <sup>16)</sup> KAUTZSCH, *Phys. Z.* 29 (1928), 105; <sup>17)</sup> BAEDECKER, *Z. Phys. Chem.* 36 (1901), 105; <sup>18)</sup> JONA, *Phys. Z.* 20 (1919), 14; <sup>19)</sup> HOLST, *Verl. Akad. Amsterd.* 1917; <sup>20)</sup> FRIVOLD, *Phys. Z.* 22 (1921), 603; <sup>21)</sup> FARRO, *Z. Phys.* 47 (1928), 430; <sup>22)</sup> DEBYE, *Phys. Z.* 13 (1912), 97; <sup>23)</sup> GRAFFUNDER, *Ann. Phys.* 70 (1923), 225; <sup>24)</sup> WATSON, *Proc. of the Royal. Soc. A.* 117 (1927), 43; <sup>25)</sup> KOCKEL, *Ann. Phys.* 77 (1925), 417; <sup>26)</sup> WEIGT, *Phys. Z.* 22 (1921), 643; <sup>27)</sup> RIEGGER, *Ann. Phys.* 59 (1919), 753; <sup>28)</sup> BRAUNMÜHL, *Phys. Z.* 28 (1927), 141; <sup>29)</sup> STUART, *Z. Phys.* 47 (1928), 457; <sup>30)</sup> SMITH and MORGAN, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 49 (1927), 2408; <sup>31)</sup> SÄNGER, *Phys. Z.* 27 (1926), 556; <sup>32)</sup> HÖJENDAHL, *Nature* 117 (1926), 892; <sup>33)</sup> SMITH, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 44 (1924), 2151; 47 (1925), 1894; <sup>34)</sup> EBERT und HARTEL, *Phys. Z.* 28 (1927), 788; Wo. OSTWALD, *Koll. Z.* 45 (1928), 56; <sup>35)</sup> J. O. STRANATHAN, *Phys. Rev.* 31 (1928), 653.

Der Vergleich ergibt für eine ganze Reihe von Stoffen befriedigende Übereinstimmung; insbesondere liegen dort, wo mehrere Werte gegeben sind, die unsrigen häufig im Intervall zwischen den größten und kleinsten Werten. In einzelnen Fällen ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ...) erhielten wir zu kleine Werte.

Ein Nachteil der Formel (12) liegt darin, daß in ihr nur orientierende und nicht Polarisationskräfte berücksichtigt werden. Ferner ist die Lösung des Integrals 1 in der Form  $\bar{\epsilon} = -\frac{2m^4}{3r^6 K T}$  nur richtig für hohe Temperaturen. Die genauere Lösung ergibt eine Reihe, und es fragt sich, ob man die kritischen Temperaturen für ausreichend betrachtet, um sich auf den Wert 3 zu beschränken. Man kann darauf hinweisen, daß scheinbar den orientierenden Kräften im allgemeinen die hauptsächliche Bedeutung zukommt (KEESOM).

Die Berechtigung der Formel (12) ergibt sich daraus, daß sie: 1. gestattet, Momente auf Grund von wohlbekannten Versuchsergebnissen zu berechnen, die für eine große Anzahl von Stoffen gefunden worden sind; 2. die Möglichkeit gibt, Werte von Momenten zu vergleichen, die für alle Stoffe einheitlich bestimmt worden sind, wogegen sonst der Vergleich häufig dadurch erschwert wird, daß für verschiedene Stoffe Werte gegeben sind, die häufig nach verschiedenen, nicht immer gleichwertigen Methoden erhalten worden sind; 3. die Möglichkeit bietet, das vorhandene Material zu ergänzen; 4. gestattet, alle Stoffe unter gleichen übereinstimmenden Bedingungen ( $T_{kr.}$ ) zu vergleichen.

In Anbetracht dessen, daß unsere Formel für das Moment eine Größe ergibt, die proportional  $\sqrt{a}$  ist, müssen wir in bezug auf Momente dieselbe Gesetzmäßigkeit erwarten, welche für  $\sqrt{a}$  besteht. VAN LAAR<sup>1)</sup>, der diese Frage ausführlich untersuchte, weist auf den additiven Charakter der Größe  $\sqrt{a}$  hin. In Abhängigkeit von der Natur der Bildung (ob einfache oder doppelte) der Atome in der Molekel wird diese oder jene charakteristische Attraktionskonstante eingeführt, die mit dem gegebenen Atom aus Verbindung in Verbindung übergeht.

Diese Auffassung in bezug auf Molekularkräfte wurde auch von SUTHERLAND<sup>2)</sup> ausgesprochen. Wenn wir die Änderung der Momente der halogenhaltigen Molekeln betrachten, so finden wir diese Gesetzmäßigkeit beim Übergange von der einen Verbindung zur anderen.

$\text{CH}_3\text{F}$ 0,67	$\begin{matrix} > 0,18 \\ < 0,18 \end{matrix}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ 1,39	$\begin{matrix} > 0,18 \\ < 0,18 \end{matrix}$
$\text{CH}_3\text{Cl}$ 0,85		$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ 1,57	
$\text{HCl}$ - 0,60	$\begin{matrix} > 0,10 \\ < 0,10 \end{matrix}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ 1,57	$\begin{matrix} > 0,09 \\ < 0,09 \end{matrix}$
$\text{HBr}$ - 0,70		$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ 1,66	
$\text{HJ}$ - 0,84	$\begin{matrix} > 0,14 \\ < 0,14 \end{matrix}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{J}$ 1,79	$\begin{matrix} > 0,13 \\ < 0,13 \end{matrix}$
$\text{CH}_3\text{NH}_2$ 0,83	$\begin{matrix} > 0,19 \\ < 0,19 \end{matrix}$	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ 1,00	$\begin{matrix} > 2 \times 0,18 \\ < 2 \times 0,18 \end{matrix}$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ 1,02		$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ 1,36	
$\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ 1,21	$\begin{matrix} > 0,19 \\ < 0,19 \end{matrix}$	$(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{HN}$ 1,64	$\begin{matrix} > 2 \times 0,14 \\ < 2 \times 0,14 \end{matrix}$

In den homologen Reihen findet man ein Anwachsen der Momente mit dem Eintritt einer  $\text{CH}_2$ -Gruppe in die Molekel. Der Einfluß der  $\text{CH}_2$ -Gruppe auf das Moment nimmt ab mit der Zunahme der Anzahl der  $\text{CH}_2$ -Gruppen in der Molekel. Beginnend mit 0,19 sinkt der Wert bis 0,11 für das fünfte Glied der Reihe (von  $\text{HCO}_2\text{CH}_3$  bis  $\text{C}_4\text{H}_9\text{CO}_2\text{CH}_3$ ). Man kann erwarten, daß Momente analog gebauter Molekeln, welche eine große Anzahl von  $\text{CH}_2$ -Gruppen enthalten, sich nicht merklich voneinander unterscheiden werden. Bei stark polaren Verbindungen bewirkt der Eintritt einer  $\text{CH}_3$ -Gruppe eine kleinere Änderung des Moments. Für  $\text{CH}_3\text{COOH}$  haben wir  $m = 1,31 \cdot 10^{-18}$ ; für  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$   $1,39 \cdot 10^{-18}$ . Der Unterschied beträgt nur 0,08. Säuren mit langen Kohlenstoffketten werden praktisch gleiche Momente haben. Diese Ansicht wurde im Schrifttum ausgesprochen, wenn darauf hingewiesen wurde, daß die Größe des Dipolmoments hauptsächlich durch die Anwesenheit einer polaren Gruppe in der Molekel bedingt wird.

Was die Additivität der Momente anbelangt, so kann man sie an vielen Beispielen sehen. Betrachten wir chemische Reaktionen,

<sup>1)</sup> J. J. VAN LAAR, l. c.

<sup>2)</sup> W. SUTHERLAND, *Phil. Mag.* 39 (1895), 1.

bei welchen die Anfangsstoffe sowie die Endstoffe typische Dipole sind, so kann man für eine Reihe von Stoffen die Erhaltung der Summe der Momente auf der rechten und der linken Seite finden.

Wir bringen einige Beispiele:

CH <sub>3</sub> OH	0,96	CH <sub>3</sub> Cl	0,85	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	1,08	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br	1,07
HCl	0,60	H <sub>2</sub> O	0,73	HBr	0,70	H <sub>2</sub> O	0,73
	<u>1,56</u>		<u>1,58</u>		<u>1,78</u>		<u>1,80</u>
CH <sub>3</sub> OH	0,96	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	0,83	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	1,08	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	1,02
NH <sub>3</sub>	0,64	H <sub>2</sub> O	0,73	NH <sub>3</sub>	0,64	H <sub>2</sub> O	0,73
	<u>1,60</u>		<u>1,56</u>		<u>1,72</u>		<u>1,75</u>
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	1,26	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NH <sub>2</sub>	1,21	2 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	2 × 1,08	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH	1,36
NH <sub>3</sub>	0,64	H <sub>2</sub> O	0,73	NH <sub>3</sub>	0,64	2 H <sub>2</sub> O	2 × 0,73
	<u>1,90</u>		<u>1,94</u>		<u>2,80</u>		<u>2,82</u>

### Zusammenfassung.

1. Ausgehend von der Bedeutung orientierender Kräfte ist ein Ausdruck für das elektrische Dipolmoment

$$m = 1,66 \cdot 10^{-20} \frac{T_{kr.}}{\sqrt{P_{kr.}}}$$

gegeben worden.

2. Nach dieser Formel sind die Momente für 79 Stoffe berechnet worden.

3. Der Vergleich mit den Daten anderer Autoren zeigt, daß die berechneten Dipolmomente im Intervall der gewöhnlich angegebenen Werte liegen.

4. Es sind in Kürze die Gesetzmäßigkeiten für analoge Verbindungen betrachtet worden. In analog gebauten homologen Reihen sinkt die Zunahme des Moments mit der Zunahme der Anzahl der CH<sub>2</sub>-Gruppen in der Molekel. In mehreren Fällen kann man Additivitätseigenschaften der Dipolmomente beobachten.

**Iwanowo-Wosnessensk** (Rußland), Polytechnisches Institut.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Juni 1928.

## Weitere Beobachtungen am Schwefel und Selen.

Von E. KORINTH.

Mit 2 Figuren.

Auf Grund unserer Beobachtungen<sup>1)</sup> am Schwefel war LINCK der Meinung, daß man nun auch das Selen in ähnlicher Weise prüfen müßte.

Zunächst wurden einige neue Präparate von Schwefel gemacht, unter Verwendung von Chloroform als Lösungs-, Gummi als Verdickungsmittel und einigen Tropfen Benzonitril als Zusatz. Diese Versuche hatten das überraschende Ergebnis, daß noch drei weitere Modifikationen des Schwefels beobachtet wurden, die ich bisher nicht erhalten hatte.

$\delta$ -Modifikation des Schwefels. Die eine, und zwar die labilste aller Modifikationen mit Ausnahme der tetragonalen scheint identisch zu sein mit der  $\delta$ -Modifikation MUTHMANN's. Es sind kleine, scheinbare hexagonale Kristalle, und zwar meist flache hexagonale Pyramiden, seltener Täfelchen, welche häufig auch skelettartig ausgebildet sind. Diese sehr seltenen und außerordentlich labilen Kristalle werden von  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -Schwefel und einer anderen gleich nachher zu beschreibenden  $\zeta$ -Modifikation aufgezehrt. Die Winkel der Umgrenzung schwanken zwischen  $119,5^\circ$  und  $121^\circ$ , jedoch so, daß sich kleinere und größere Winkel nicht regelmäßig anordnen, so daß es ein wirklich hexagonaler Kristall zu sein scheint (Mittel  $120^\circ 2'$ ). Die Kristalle sind kaum gefärbt, auf der Tafelfläche sehr schwach doppelbrechend und die Auslöschung geht einer Kante parallel. In konvergentem Licht sieht man den seitlichen Austritt einer optischen Achse eines zweiachsigen Kristalls.

Das ist dasselbe, was MUTHMANN von seiner monoklinen  $\delta$ -Modifikation festgestellt hat.

$\zeta$ -Modifikation des Schwefels. Die neue Modifikation, in welche sich die  $\delta$ -Modifikation umwandelt, erhält man auch sonst neben einer weiteren Modifikation. Es sind rhombisch begrenzte

<sup>1)</sup> G. LINCK u. KORINTH, Z. anorg. u. allg. Chem., 171, (1928), 312 ff.

Täfelchen (Fig. 1 Mitte) mit untergeordneter rhombischer Pyramide; sie sind doppelbrechend, erscheinen farblos und löschen parallel den Diagonalen aus. Die Doppelbrechung ist schwach. Der größere Brechungsexponent liegt in Richtung der kurzen Diagonale. Sie sind zweiachsig und auf der Tafelfläche ist der schiefe Austritt einer optischen Achse eines zweiachsigen Kristalls zu beobachten. Die optische Achsenebene liegt in der langen Diagonale. Der Winkel des Rhombus beträgt im Mittel  $64^{\circ}30'$ . Sie sind wahrscheinlich



Fig. 1. Kristalle der  $\eta$ -Modifikation; in der Mitte ein Kristall der  $\zeta$ -Modifikation.

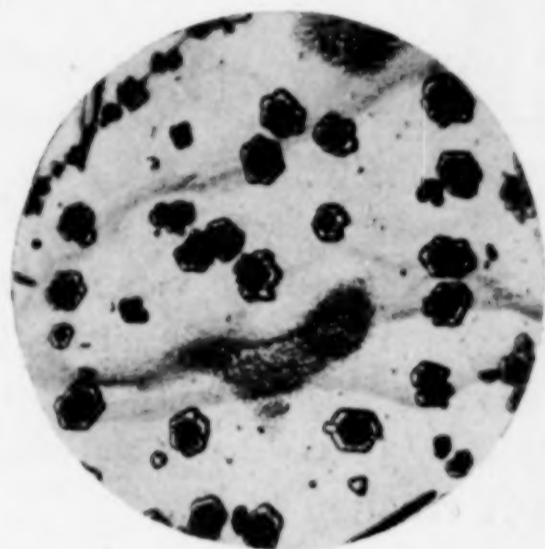


Fig. 2. Schichtkristalle von Schwefel der  $\eta$ -Modifikation um Selen.

monoklin, und die Tafelfläche ist eine Fläche der Hemidomenzone. Diese Modifikation läßt sich aber mit den bis jetzt bekannten Modifikationen nicht identifizieren. Da sie stabiler ist als die  $\delta$ -Modifikation MUTHMANN's, muß sie vor dieser eingereiht werden. Es ist weiter beobachtet, daß sie von der  $\gamma$ -Modifikation ebenso wie von der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Modifikation aufgezehrt wird.

$\eta$ -Modifikation des Schwefels. Diese Modifikation tritt wieder in scheinbar hexagonalen Täfelchen auf. Die Täfelchen haben meist eine verlängerte Seite und die Winkel sind ungleich. Die an der Längskante gelegenen Winkel scheinen gleich zu sein. Sie schwanken zwischen  $122^{\circ}45'$  und  $122^{\circ}12'$  (Mittel  $122^{\circ}33'$ ). Die beiden anderen Winkel scheinen ebenfalls gleich zu sein. Sie schwanken zwischen  $114^{\circ}$  und  $115^{\circ}36'$  (Mittel  $114^{\circ}36'$ ). Die Kristalle sind kaum gefärbt, doppelbrechend und löschen parallel den Längskanten aus. Diese entsprechen auch dem kleineren Brechungsexponenten. Ein Achsenaustritt ist nicht zu beobachten. Die Kristalle lassen sich mit keiner bekannten Modifikation identifizieren und sind weniger stabil als die eben beschriebene  $\zeta$ -Modi-

fikation, aber stabiler als die  $\delta$ -Modifikation MUTHMANN's. Danach würden die jetzt bekannten Modifikationen nach ihrer Stabilität bei gewöhnlicher Temperatur wie folgt zu ordnen sein:  $\delta$ -tetragonal  $\rightarrow \delta$ -monoklin  $\rightarrow \eta$ -monoklin  $\rightarrow \zeta$ -monoklin  $\rightarrow \gamma$ -monoklin  $\rightarrow \beta$ -monoklin  $\rightleftharpoons \alpha$ -rhombisch.

Über die Einordnung der trigonalen  $\varepsilon$ -Modifikation und der triklinen  $\xi$ -Modifikation haben wir noch keine Anhaltspunkte.

In bezug auf die richtige Mischung zur Erzeugung der sehr seltenen  $\delta$ -Modifikation ist man leider auf Zufall angewiesen.

Untersuchungen am Selen wurden nun in gleicher Weise vorgenommen. Es wurde eine Lösung von rotem amorphen pulverförmigen Selen in Schwefelkohlenstoff hergestellt und abfiltriert. Diese Lösung ließen wir auf dem Objektträger verdunsten. Es bilden sich dabei kleine bis etwa  $50 \mu$  große scheinbar hexagonale, je nach Dicke gelb bis rotbraun durchsichtige Kriställchen mit den Eigenschaften, wie sie MUTHMANN beschrieben hat. Die Kriställchen ähneln sehr der  $\eta$ -Modifikation des Schwefels, nur daß sie meist weniger langgestreckt sind. Nach MUTHMANN<sup>1)</sup> ist die Tafelfläche (001) und der Prismenwinkel beträgt  $122^\circ 1'$ . Die Kriställchen sind doppelbrechend und die Auslöschungsrichtungen liegen parallel einer (der längeren) der hexagonalen Umgrenzungslinien. Sie sind nach MUTHMANN monoklin.

Auf ein solches Präparat wurde etwas von der anfangs beschriebenen Schwefellösung gebracht, und es zeigte sich, daß die Selenkristalle orientiert vom Schwefel überwachsen wurden, so daß Schichtkristalle von Schwefel und Selen entstanden (Fig. 2). Diese Schwefelkristalle entsprechen der  $\eta$ -Modifikation. Demnach ist diese Schwefelmodifikation isomorph mit dem Selen, und wir können nun auch sagen, daß die Tafelfläche einer Fläche der Hemidomenzone, nämlich der Fläche (001) des Selens entspricht. MUTHMANN<sup>1)</sup> gibt eine Umwandlungstemperatur für die beiden durchsichtigen kristallisierten Selenmodifikationen in das metallische Selen an; dies dürfte aber zweifellos nicht berechtigt sein, da wir es hier sicher mit monotropen Modifikationen zu tun haben, die bekanntlich keinen Umwandlungspunkt besitzen, bei denen man höchstens sagen kann, daß bei irgendeiner Temperatur in wahrnehmbarer Zeit eine wahrnehmbare Umwandlung stattfindet.

Die Kriställchen der  $\eta$ -Modifikation entstehen beim Schwefel nur in ganz bestimmten Präparaten und bei ganz bestimmter Hand-

<sup>1)</sup> E. MUTHMANN, *Z. f. Krist.*, 17, (1890), 336.

habung, aber auch dann noch untergeordnet. Beim Selen dagegen entsteht unter den angegebenen Bedingungen ausschließlich die entsprechende (II. monokline) Modifikation. Fügt man aber zu der Schwefelmischung ganz wenig Selenlösung, so erhält man die betreffenden Schwefelkristalle überraschend leicht in großer Zahl. Verwendet man zu letzterem Versuch etwas mehr Selenlösung, so sieht man bei starker Vergrößerung deutlich im Inneren des Schwefelkristalls winzige Selenpünktchen, die vielleicht die Entstehung der Schwefelmodifikation angeregt haben.

*Jena, Mineralogisches und Geologisches Institut, im Mai 1928.*

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Juni 1928.

---

## Die Verhinderung der Fällung einiger Metallhydroxyde aus ihren Lösungen durch Zuckerarten.

Von K. C. SEN.<sup>1)</sup>

Mit 5 Figuren im Text.

In verschiedenen früheren Arbeiten<sup>2)</sup> habe ich erschöpfend die Peptisation von Metallhydroxyden in Gegenwart von Zuckern, Glycerin und arseniger Säure untersucht. Hierbei kam ich zu dem Schluß, daß bei der Peptisation von Metallhydroxyden der Einfluß der H<sup>+</sup>- oder OH<sup>-</sup>-Ionen sehr wichtig ist, und daß zwischen den Nichtelektrolyten und den peptisierten Metallen keine Komplexbildung eintritt. Bisher sind die Hydroxyde der folgenden Metalle geprüft worden: Fe, Co, Hg, Ni, Bi, Mn, Cd, Ce, Cu und Th. Die Hydroxyde vieler dieser Metalle lassen sich bei Benutzung von Chloriden oder Nitraten peptisieren, sind aber bei Verwendung von Sulfaten — ausgenommen Kupfersulfat — nur schwierig peptisierbar. Für die hemmende Wirkung verschiedener Zuckerarten bei der Fällung haben sich beträchtliche Unterschiede ergeben, die auf einen spezifischen Einfluß der Zuckerarten hindeuten. In der vorliegenden Mitteilung ist die Peptisation einiger weiterer Hydroxyde nämlich der von Uranyl, Zirkonium, Yttrium und Lanthan unter verschiedenen Bedingungen untersucht worden, worüber berichtet werden soll.

### Versuche.

Das Arbeitsverfahren entspricht dem früher beschriebenen.<sup>3)</sup> Zu einer bestimmten Menge von Salzlösungen werden bekannte wechselnde Mengen der Zuckerarten und dann ein Überschuß von Alkali hinzugefügt. Auf diese Weise findet man die kleinste Zuckermenge, die erforderlich ist, um die Fällung der Metallhydroxyde zu verhindern. Das Gesamtvolumen wird durch vorherigen Zusatz ge-

<sup>1)</sup> Aus dem Englischen Manuskript ins Deutsche übertragen von I. KOPPEL-Berlin.

<sup>2)</sup> K. C. SEN, *Kolloid-Ztschr.* 33 (1923), 193; 42 (1927), 35; 43 (1927), 17; *Journ. Ind. Chem. Soc.* 4 (1927), 117, 131.

<sup>3)</sup> M. R. MEHROTRA, K. C. SEN, *Kolloid-Ztschr.* 42 (1927), 35.

eigneter Wassermengen konstant gehalten. Bei dieser Arbeitsweise sind drei wichtige Faktoren vorhanden, die die Ergebnisse ändern, 1. das Gesamtvolumen des Gemisches, 2. die Größe des Alkalizusatzes und 3. die Zeit, innerhalb welcher die vollkommene Peptisation stattfindet. Der Einfluß dieser drei Faktoren ist getrennt untersucht worden und über die Ergebnisse wird später berichtet werden. Da sich gezeigt hat, daß diese Faktoren von beträchtlichem Einfluß sind, war es nötig, für vergleichende Untersuchungen diese Bedingungen konstant zu halten. Bei den Versuchen für die Tabellen 1—4 betrug die Zeit für die Peptisation 1 Minute, nachdem die Lösungen 7 mal schnell gemischt waren; das Gesamtvolumen war 15 cm<sup>3</sup> und die Alkalikonzentration 3 Millimole. Es kam allgemein Natriumhydroxyd als Alkali zur Anwendung. Salze und Zuckerarten waren die chemisch reinen Stoffe von KAHLBAUM.

Tabelle 1.

Peptisation von Zirkoniumhydroxyd. NaOH = 3 Millimole; Vol. = 15 cm<sup>3</sup>.

Zirkoniumnitrat Millimole	Erforderliche Zuckermenge zur Verhinderung der Fällung in Millimolen			
	Rohrzucker	Dextrose	Lävulose	Lactose
0,0625	0,3	0,318	0,035	0,25
0,09375	—	—	—	0,375
0,1250	0,75	0,636	0,070	0,500
0,1625	1,00	—	0,100	0,650
0,1875	—	0,954	0,110	—
0,2125	1,30	—	0,125	0,850
0,2500	1,65	1,318	0,140	1,050
0,2875	1,85	—	0,175	1,150
0,3125	—	1,500	0,190	—
0,3375	2,30	—	0,210	1,350
0,3750	2,60	1,954	0,230	1,500
0,4125	2,80	—	0,255	1,650
0,4375	—	2,227	0,270	—
0,4525	3,15	—	0,285	1,835
0,5000	3,50	2,500	0,310	1,975
0,53125	3,70	—	—	—
0,5625	4,10	2,909	—	—
0,6250	—	3,181	—	—

Auf zwei Besonderheiten bei diesen Ergebnissen muß hier hingewiesen werden, nämlich darauf, daß Lanthanhydroxyd in Gegenwart von Dextrose und Lactose, Yttriumhydroxyd in Gegenwart von Dextrose nicht peptisiert werden konnten, während in zwei Fällen, nämlich bei Yttriumhydroxyd und Lactose und Lanthanhydroxyd und Lävulose die peptisierten Lösungen nicht stabil waren, weil sich die Hydroxyde nach einiger Zeit ausschieden. Die Daten

Tabelle 2.

Peptisation von Uranylhydroxyd. NaOH = 3 Millimole; Vol. = 15 cm<sup>3</sup>.

Uranylnitrat Millimole	Erforderliche Zuckermenge zur Verhinderung der Fällung in Millimolen			
	Rohrzucker	Dextrose	Lävulose	Lactose
0,0625	—	—	—	0,100
0,1000	—	—	—	0,160
0,1250	0,08	0,309	0,070	0,200
0,1750	—	—	0,100	0,300
0,2000	—	0,454	—	—
0,2250	—	—	—	0,400
0,2500	0,18	0,545	0,200	0,450
0,3000	0,24	0,772	—	0,585
0,3250	—	—	0,250	—
0,3500	—	—	—	0,725
0,3750	0,30	1,000	0,300	0,800
0,4250	—	—	0,390	1,050
0,4500	0,43	1,240	—	—
0,4750	—	—	—	1,400
0,5000	0,48	1,450	0,500	1,600
0,5500	0,65	1,725	—	—
0,5750	—	—	0,560	—
0,6250	0,85	2,136	0,650	—
0,6750	—	—	0,750	—
0,7000	1,25	2,500	—	—
0,7500	1,55	2,909	0,900	—

Tabelle 3.

Peptisation von Yttriumhydroxyd. NaOH = 3 Millimole; Vol. = 15 cm<sup>3</sup>.

Yttriumnitrat Millimole	Erforderliche Zuckermenge in Millimole		
	Rohrzucker	Lävulose	Lactose
0,0334	—	0,30	—
0,0668	—	0,60	—
0,0835	—	0,85	0,85
0,1169	—	1,10	1,08
0,1670	0,45	1,55	1,40
0,2171	—	2,10	1,80
0,2505	0,75	2,50	2,05
0,2839	—	2,80	—
0,3006	—	—	2,40
0,3340	1,00	3,50	2,65
0,3841	—	4,20	—
0,4175	1,46	4,90	—
0,5010	2,00	—	—
0,5845	2,70	—	—
0,6680	3,50	—	—
0,7515	4,10	—	—

mit Rohrzucker aus den vorstehenden Tabellen sind in Fig. 1 graphisch dargestellt, um eine Vorstellung von der spezifischen Wirkung einer Zuckerart bei der Peptisation verschiedener Metallhydroxyde zu geben. Da alle Metalle in Form von Nitratlösungen

Tabelle 4.

Peptisation von Lanthanhydroxyd. NaOH = 3 Millimole; Vol. = 15 cm<sup>3</sup>.

Lanthannitrat Millimole	Erforderliche Zuckermenge zur Ver- hinderung der Fällung in Millimolen	
	Rohrzucker	Lävulose
0,0334	0,09	0,55
0,0668	—	1,25
0,0835	0,24	1,55
0,1169	—	2,20
0,1670	0,43	3,20
0,2004	—	3,80
0,2171	0,58	—
0,2338	—	4,45
0,2505	—	4,80
0,2839	0,78	5,45
0,3340	0,95	6,60
0,3841	1,10	—
0,4509	1,30	—
0,5010	1,40	—
0,5511	1,70	—
0,6179	2,00	—
0,6680	2,20	—
0,7181	3,00	—
0,7515	3,50	—



Fig. 1.

angewandt wurden, ist es leicht, die Reihenfolge der Peptisation der verschiedenen Hydroxyde zu finden. Bei Rohrzucker ist die Reihe Uranyl > Lanthan > Yttrium > Zirkonium; bei Dextrose: Uranyl > Zirkonium; bei Lävulose: Zirkonium > Uranyl > Lanthan; bei Lactose: Uranyl > Zirkonium > Yttrium, wobei mit den am leichtesten peptisierbaren Metall begonnen wird. Bei einzelnen Metallhydroxyden und verschiedenen Zuckerarten ist die Reihenfolge der Wirksamkeit

der Zuckerarten als fällungshindernde Stoffe die folgende: für Yttriumhydroxyd: Rohrzucker > Lactose > Lävulose; für Uranylhydroxyd: Lävulose > Rohrzucker > Lactose > Dextrose; für Lanthanhydroxyd: Rohrzucker > Lävulose und für Zirkoniumhydroxyd: Lävulose > Lactose > Dextrose > Rohrzucker. Demnach zeigen die verschiedenen Zuckerarten durchaus spezifische Wirkungen. Ein Blick auf die Kurven zeigt, daß beim Rohrzucker alle Linien mit Ausnahme der für Zirkonium konvex gegen die Metallachse liegen, woraus sich ergibt, daß bei höheren Salzkonzentrationen verhältnismäßig mehr Zucker erforderlich ist, um eine Fällung zu verhindern. Bei der Lävulose liegen die Verhältnisse ähnlich in der Mehrzahl der Fälle; aber in einem Fall erhält man gerade wie beim Rohrzucker eine gerade Linie innerhalb der untersuchten Konzentrationen. Diese Ergebnisse deuten durchaus nicht darauf hin, daß sich bestimmte Verbindungen bilden, wie auch schon in früheren Arbeiten gezeigt worden ist. Der wesentlichste Punkt dieser Ergebnisse liegt in der Tatsache, daß eine stark ausgesprochene spezifische und von Fall zu Fall veränderliche Wirkung der Zuckerarten vorhanden ist, und daß zurzeit noch keine Theorie besteht, die uns in die Lage versetzt, das Verhalten einer Zuckerart gegen ein bestimmtes Metallhydroxyd vorauszusagen.

#### Einfluß des Gesamtvolumens.

Es wurde bereits angegeben, daß die Ergebnisse der vorstehenden Tabellen bei einem Gesamtvolumen von 15 cm<sup>3</sup> erhalten wurden. Man beobachtete, daß das Gesamtvolumen des Gemisches einen großen Einfluß auf die zur Verhinderung der Fällung einer bestimmten Menge von Metallhydroxyd erforderliche Zuckermenge ausübt. Demnach wurde eine große Zahl von Versuchen bei verschiedenem Gesamtvolumen durchgeführt, deren Ergebnisse in den Tabellen 5—11 zusammengestellt sind. In jedem Fall betrug die Menge des Alkalis 3 Millimole.

Tabelle 5.

Peptisation von Lanthanhydroxyd in Gegenwart von Rohrzucker.

Lanthannitrate Millimole	Rohrzucker, Millimole bei		
	Vol. = 7 cm <sup>3</sup>	Vol. = 10 cm <sup>3</sup>	Vol. = 15 cm <sup>3</sup>
0,0835	0,15	0,15	0,24
0,1670	0,35	0,35	0,43
0,2505	0,55	0,55	0,68
0,3340	0,80	0,80	0,95
0,5010	—	1,25	1,40

Tabelle 6.

Peptisation von Zirkoniumhydroxyd in Gegenwart von Rohrzucker.

Salz, Millimole	Rohrzucker, Millimole bei		
	7 cm <sup>3</sup>	10 cm <sup>3</sup>	15 cm <sup>3</sup>
0,1250	0,35	0,60	0,75
0,1875	0,53	0,90	—
0,2500	0,70	1,20	1,65
0,3125	0,93	1,48	—
0,3750	1,10	1,70	2,50

Tabelle 7.

Peptisation von Yttriumhydroxyd in Gegenwart von Rohrzucker.

Salz, Millimole	Rohrzucker, Millimole bei		
	7 cm <sup>3</sup>	10 cm <sup>3</sup>	15 cm <sup>3</sup>
0,1670	0,40	0,45	0,45
0,2505	0,70	0,70	0,75
0,3340	0,90	1,00	1,46
0,4175	—	1,40	1,46
0,5010	—	1,90	2,00

Tabelle 8.

Peptisation von Zirkoniumhydroxyd in Gegenwart von Dextrose.

Salz, Millimole	Dextrose, Millimole bei		
	7 cm <sup>3</sup>	10 cm <sup>3</sup>	15 cm <sup>3</sup>
0,125	0,227	0,272	0,636
0,250	0,500	0,591	1,318
0,375	0,772	0,954	1,954

Tabelle 9.

Peptisation von Zirkoniumhydroxyd in Gegenwart von Lactose.

Salz, Millimole	Lactose, Millimole bei		
	7 cm <sup>3</sup>	10 cm <sup>3</sup>	15 cm <sup>3</sup>
0,1250	0,375	0,450	0,50
0,1875	0,525	—	—
0,2500	0,750	0,875	1,05
0,3750	—	1,300	1,50

Tabelle 10.

Peptisation von Yttriumhydroxyd in Gegenwart von Lactose.

Salz, Millimole	Lactose, Millimole bei		
	7 cm <sup>3</sup>	10 cm <sup>3</sup>	15 cm <sup>3</sup>
0,0835	0,550	0,65	0,85
0,1670	1,075	1,150	1,40

Tabelle 11.

Peptisation von Lanthanhydroxyd in Gegenwart von Lävulose.

Salz, Millimole	Lävulose, Millimole bei		
	7 cm <sup>3</sup>	10 cm <sup>3</sup>	15 cm <sup>3</sup>
0,0835	0,75	0,85	1,60
0,1670	1,48	1,65	3,20
0,2505	—	3,20	4,80

Diese Ergebnisse zeigen, daß bei geringerem Volumen die Menge des zur Verhinderung der Fällung erforderlichen Zuckers gleichfalls abnimmt. Dies wird klar aus Fig. 2, in der die Ergebnisse mit

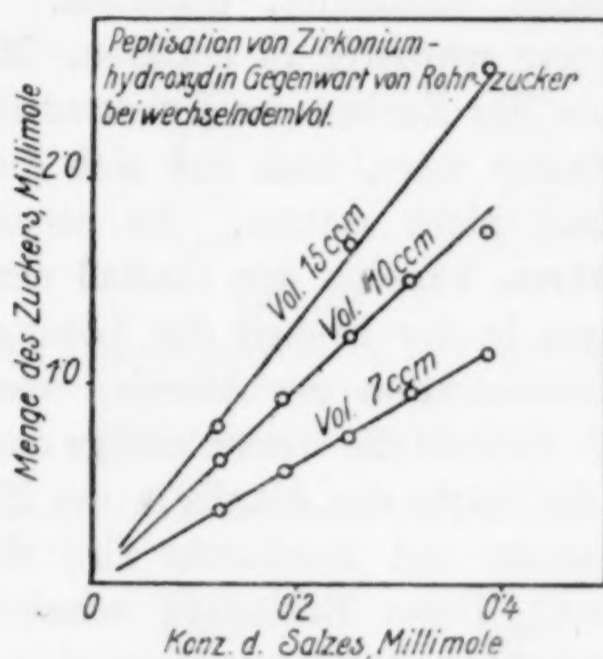


Fig. 2.

Zirkoniumhydroxyd in Gegenwart von Rohrzucker dargestellt sind. In Verbindung mit diesen Versuchen wird in Tabelle 12 eine Angabe über Glycerin als Fällungsverhinderer von Chromhydroxyd mitgeteilt.

Tabelle 12.

Peptisation von Chromhydroxyd in Gegenwart von Glycerin.

NaOH = 1,8434 Millimole.

CrCl <sub>3</sub> , Millimole	Glycerin, Millimole bei	
	10 cm <sup>3</sup>	15 cm <sup>3</sup>
0,332	0,35	0,90

Diese Tabelle zeigt, daß man bei Glycerin ein ähnliches Verhalten beobachtet wie bei den Zuckerarten. Da bekanntlich auch reines Alkali Chromhydroxyd peptisiert, so wird der Einfluß des Gesamtvolumens auf die Peptisation von Chromhydroxyd durch Natriumhydroxyd in Tabelle 13 angegeben.

Tabelle 13.

CrCl <sub>3</sub> , Millimole	NaOH, Millimole bei	
	10 cm <sup>3</sup>	15 cm <sup>3</sup>
0,083	0,9217	1,3830
0,166	1,6591	2,3960
0,332	2,5808	3,3180
0,498	3,2260	4,2400
0,664	3,6808	4,9770

Diese Ergebnisse lassen einen großen Einfluß des Volumens, in dem die Peptisation stattfindet, erkennen. Der Einfluß des Gesamtvolumens ist nur schwierig zu erklären. Man dachte zuerst, daß die Konzentration des Zuckers im Kubikzentimeter der Lösung der entscheidende Faktor wäre, doch ließ sich diese Ansicht durch die Versuchsergebnisse nicht stützen. Es scheint, als ob zwei Faktoren wirksam wären, nämlich der Einfluß der steigenden Konzentration des Zuckers in der Einheit der Lösung und der Einfluß der zunehmenden Konzentration des Alkalis, wenn man geringere Volumina verwendet. Obwohl die Gesamtmenge des Alkalis konstant bleibt, nimmt doch die Stärke des Alkalis in der Einheit der Lösung bei niederen Volumen zu und hierdurch wird die Peptisation der Hydroxyde vergrößert. Diese Erklärung scheint eine Stütze zu finden durch die weiterhin mitgeteilten Ergebnisse über den Einfluß von Alkali auf die Peptisation dieser Hydroxyde. In allen bisher mitgeteilten Versuchen betrug die Alkalikonzentration 3 Millimole. Bei den Versuchen der folgenden Tabellen 14—22 wurde die Alkalikonzentration verändert, während das Volumen konstant 15 cm<sup>3</sup> betrug.

## Einfluß der Alkalimenge.

Tabelle 14.

Peptisation von Lanthanhydroxyd in Gegenwart von Rohrzucker.

Salz, Millimole	Rohrzucker, Millimole mit Alkali in Millimolen		
	2,0	3,0	5,0
0,1670	0,5	0,43	0,36
0,2505	0,8	—	0,55
0,3340	1,1	0,95	0,75
0,4175	1,7	—	0,90
0,5010	2,7	1,40	1,10

Tabelle 15.

Peptisation von Zirkoniumhydroxyd in Gegenwart von Rohrzucker.

Salz, Millimole	Rohrzucker, Millimole mit Alkali in Millimolen		
	2,0	3,0	5,0
0,1250	0,75	0,75	0,55
0,1875	1,25	—	0,80
0,2500	2,00	1,65	1,10
0,3125	2,35	—	1,36
0,3750	2,90	2,50	1,65

Tabelle 16.

Peptisation von Yttriumhydroxyd in Gegenwart von Rohrzucker.

Salz, Millimole	Millimole Rohrzucker in Ggw. v. Alkali in Millimolen		
	2,0	3,0	5,0
0,1670	0,65	0,45	0,45
0,2505	0,95	0,75	0,68
0,3340	1,30	1,00	0,95
0,4175	1,75	1,46	1,32
0,5010	2,40	2,00	1,80

Tabelle 17.

Peptisation von Zirkoniumhydroxyd in Gegenwart von Dextrose.

Salz, Millimole	Millimole Dextrose in Ggw. von Millimolen Alkali		
	2,0	3,0	4,0
0,0625	0,363	0,318	0,236
0,1250	0,681	0,636	0,500
0,1875	1,000	0,954	0,727
0,2500	1,363	1,318	1,000
0,3125	1,681	1,500	1,227
0,3750	2,000	1,954	1,500

Tabelle 18.

Peptisation von Uranylhydroxyd in Gegenwart von Dextrose.

Salz, Millimole	Millimole Dextrose in Ggw. von Millimolen Alkali		
	2,0	3,0	4,0
0,250	0,531	0,545	0,545
0,375	1,180	1,000	—
0,500	2,500	1,450	1,360
0,750	—	2,909	2,818

Tabelle 19.

Peptisation von Zirkoniumhydroxyd in Gegenwart von Lactose.

Salz, Millimole	Millimole Lactose in Ggw. von Millimolen Alkali		
	2,0	3,0	4,0
0,125	0,60	0,50	0,45
0,250	1,10	1,05	1,00
0,375	1,55	1,50	1,475

Tabelle 20.

Peptisation von Lanthanhydroxyd in Gegenwart von Lävulose.

Salz, Millimole	Millimole Lävulose in Ggw. von Millimolen Alkali		
	2,0	3,0	6,0
0,0835	1,9	1,6	1,20
0,1670	3,8	3,2	2,55
0,2505	> 7,0	4,8	3,30

Tabelle 21.

Peptisation von Ferrihydroxyd in Gegenwart von Glycerin.

FeCl <sub>3</sub> , Millimole	Millimole Glycerin in Ggw. von Millimolen Alkali		
	1,8434	3,6868	5,5302
0,166	0,65	0,65	0,65
0,332	1,70	1,20	1,00
0,498	8,50	2,40	1,10

Tabelle 22.

Peptisation von Kupferhydroxyd in Gegenwart von Rohrzucker.

CuCl <sub>2</sub> , Millimole	Millimole Rohrzucker in Ggw. von Millimolen Alkali		
	2,0	3,0	5,0
0,125	0,05	—	0,04
0,250	0,14	0,10	0,10
0,375	0,20	0,19	0,175
0,500	0,31	0,25	0,23
0,625	0,85	0,34	0,32
0,750	> 8,00	0,64	0,55

Die in den Tabellen 14—22 über den Einfluß von Alkali auf die Peptisation der Metallhydroxyde angeführten Zahlen sind wichtig,

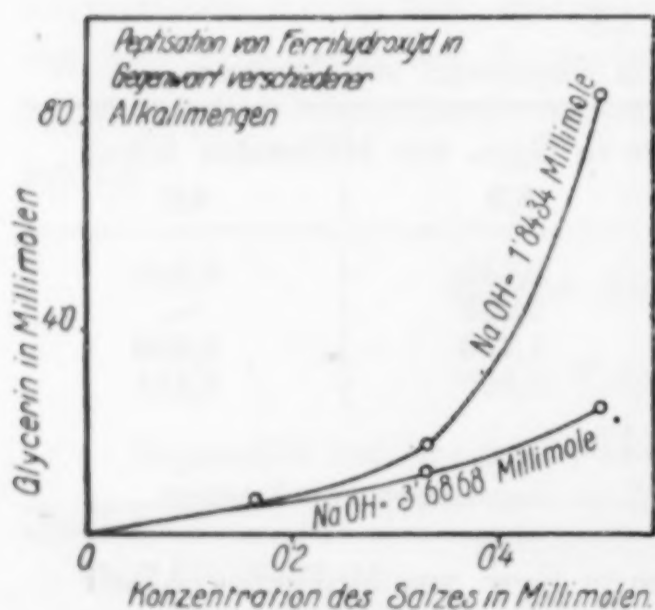


Fig. 3.

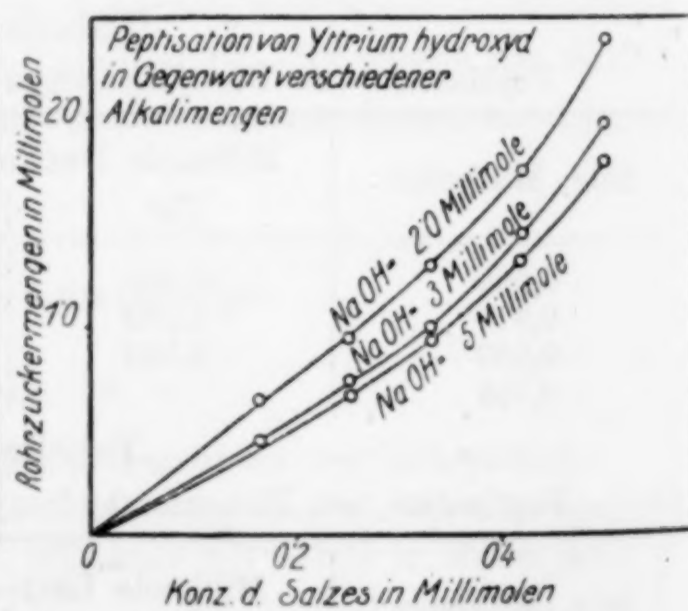


Fig. 4.

weil sie alle die große fördernde Wirkung des Alkalis bei der Peptisation der Hydroxyde erkennen lassen. Zwei typische Ergeb-

nisse sind in den Figuren 3 und 4 dargestellt. Je größer die Menge des Alkalis ist, um so geringer ist die Menge der zur Verhinderung der Fällung von Metallhydroxyd erforderlichen Zuckers. Man sieht sofort, daß ein bestimmter Überschuß von Alkali notwendig ist, bevor irgendeine Peptisation bei sämtlichen Zuckerarten beobachtet werden kann. Tabelle 23 zeigt die Wirkung steigender Mengen von Alkali auf Yttriumnitratlösung, die mit einem Überschuß an Rohrzucker versetzt ist.

Tabelle 23.

$Y(NO_3)_3 = 1$  Milliäquivalent; Rohrzucker = 2 Millimole.

NaOH-Zusatz in Milliäquivalenten	Ergebnisse
0,8	kein Niederschlag; Kolloid positiv Fällung
0,9	
1,0	
1,2	kein Niederschlag; Kolloid negativ

Ähnliche Ergebnisse sind in einer früheren Arbeit mitgeteilt.<sup>1)</sup> Sie zeigen, daß ein minimaler Überschuß von Alkali notwendig ist, um in Gegenwart von Zuckern Peptisation zu erzielen, wenn man ein negativ geladenes Kolloid herstellen will. Wegen einer eingehenden Besprechung dieses Punktes vergleiche man die frühere Arbeit. Es ist von Wichtigkeit, daß die  $H^+$ - und  $OH^-$ -Ionen in diesen Fällen von Peptisation eine sehr wichtige Rolle spielen, wenngleich auch die Wirkungen der Zuckerarten nicht zu vernachlässigen sind.

#### Einfluß der Zeit bei der Peptisation.

Es ist bereits darauf hingewiesen worden, daß die Zeit bei der Peptisation für die erforderlichen Zuckermengen eine große Rolle spielt, und daß bei allen oben angeführten Ergebnissen eine Minute nach dem Mischen verstrich, damit vergleichbare Ergebnisse zu erzielen waren. Man beobachtete, daß in der Mehrzahl der Fälle eine trübe Flüssigkeit sich beim Stehen allmählich klärte, aber in zwei Fällen, nämlich bei Yttriumhydroxyd und Lactose und bei Lanthanhydroxyd und Lävulose, wurde eine klare Lösung nach einiger Zeit trübe. In diesen beiden Fällen waren die peptisierten Lösungen nicht wirklich stabil. Eine ähnliche Erscheinung hatte man früher beim Quecksilberoxyd gefunden. Da diese Ergebnisse von Interesse sind, werden zwei typische Versuche angeführt.

<sup>1)</sup> K. C. SEN, *Kolloid-Ztschr.* **43** (1927), 17.

Tabelle 24.

Einfluß der Zeit auf die Peptisation von  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  in Gegenwart von Rohrzucker.  
Salz = 0,25 Millimole;  $\text{NaOH}$  = 3 Millimole.

Zusatz von Millimolen Rohrzucker	Erforderliche Zeit für vollständige Peptisation
0,5	keine Peptisation in 16 Stunden
0,8	66 Minuten
1,0	15 „
1,4	5 „

Tabelle 25.

Peptisation von Yttriumhydroxyd. Salz = 0,334 Millimole;  $\text{NaOH}$  = 3 Millimole.

Millimole Rohrzucker	Erforderliche Zeit für vollständige Peptisation
0,4	> 4 Stunden
0,6	135 Minuten
0,8	5 „

Die Versuche zeigen, daß der Zeiteinfluß beträchtlich ist. Die Wirkung ließ sich in allen Fällen beobachten, ausgenommen in denen, wo die peptisierten Lösungen instabil waren.

Nachdem wir nun die Verhinderung der Fällung von Hydroxyden durch Alkali untersucht haben, muß auf einen anderen Punkt hingewiesen werden, der bisher nicht berührt wurde. Alle mitgeteilten Versuche beziehen sich in der Hauptsache auf die Nitrate der Metalle. In der Tabelle 26 sind einige Ergebnisse über den Einfluß des negativen Ions bei der Peptisation von Ferrihydroxyd angegeben. Nur Chloride und Nitrate wurden verglichen.

Tabelle 26.

Alkali = 3 Millimole; Volumen = 15 cm<sup>3</sup>.

Salz, Millimole	Erforderliche Rohrzuckermenge zur Fällung des Hydroxydes aus	
	Chlorid	Nitrat
0,0835	0,37	0,25
0,1670	0,55	0,45
0,2505	0,77	—
0,3340	1,05	0,85
0,4175	1,55	—
0,5010	2,10	1,20

Diese Zahlen zeigen, daß ein bestimmter Einfluß des negativen Ions besteht. Es muß jedoch darauf hingewiesen werden, daß die verschiedenen Lösungen verschiedene Mengen freier Säure enthalten

können, die gewisse, jedoch verschiedene Mengen des Alkalis in den beiden Fällen neutralisiert. Da der Überschuß an Alkali einen ausgesprochenen Einfluß auf die Peptisation ausübt, ist es nicht möglich, die Chloridlösung genau mit der Nitratlösung zu vergleichen, weil gewisse Unterschiede in den Zuckermengen leicht hervorgerufen werden können durch die Unterschiede in den Mengen der freien Säure beider Lösungen. Da der Unterschied in den Zuckermengen in beiden Fällen jedoch sehr ausgesprochen ist (Fig. 5), so muß man

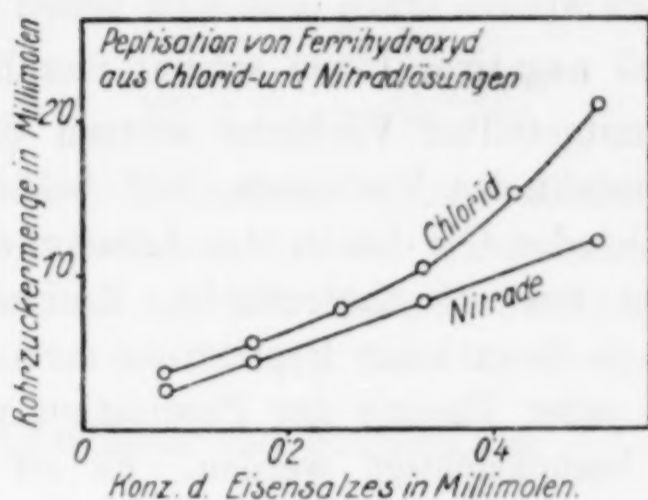


Fig. 5.

annehmen, daß eine Wirkung des negativen Ions tatsächlich vorhanden ist; besonders bei Sulfatlösungen, die sich in vielen Fällen kaum peptisieren lassen, können wir diese Erscheinung nicht allein auf die Gegenwart freier Säure zurückführen.

#### Zusammenfassung.

1. Es wurde eine experimentelle Untersuchung ausgeführt über die Verhinderung der Fällung von Zirkonium-, Lanthan-, Yttrium- und Uranylhydroxyd durch Alkali.

2. Man fand, daß Rohrzucker die Peptisation aller dieser Hydroxyde fördert; Lactose und Dextrose fördern nur die Peptisation von Zirkonium und Uranyl, während Lävulose bei Zirkonium-, Uranyl- und Yttriumhydroxyd wirksam ist. In zwei anderen Fällen, nämlich bei Lävulose und Lanthanhydroxyd, sowie bei Lactose und Yttriumhydroxyd werden die Hydroxyde zuerst peptisiert, aber die Lösungen sind nicht stabil.

3. Der Einfluß der Zuckerarten ist spezifisch und es besteht ein ausgesprochener Unterschied zwischen Rohrzucker und Lactose, sowie Dextrose und Lävulose bei der Verhinderung der Fällung von Hydroxyden.

4. Volumen der Lösung und Menge des Alkalis haben einen großen Einfluß auf die minimalen Mengen der Zuckerarten, die erforderlich sind, die Fällung der Hydroxyde zu verhindern. Je geringer das Gesamtvolumen des Gemisches und je größer die Alkalimenge, um so geringer ist die zur Peptisation erforderliche Zuckermenge. Ein minimaler Überschuß an Alkali ist erforderlich, bevor die Peptisation erzielt werden kann.

5. Die Zeit spielt bei der Peptisation eine wesentliche Rolle und in vielen Fällen werden trübe Gemische schon beim Stehen klar.

6. Der Einfluß negativer Ionen scheint merklich zu sein.

7. Alle hier mitgeteilten Versuche stützen die bereits früher ausgesprochene Ansicht des Verfassers, daß bei diesen Fällen der Peptisation die  $H^+$ - oder  $OH^-$ -Ionen der Lösung eine sehr wichtige Rolle spielen. Ist nur die theoretische, äquivalente Menge von Alkali vorhanden, so kann keine Peptisation erreicht werden. Diese Tatsache muß bei jeder Theorie der Peptisation in Gegenwart von Nichtelektrolyten berücksichtigt werden. Es ist auch notwendig, die Wirkungsweise dieser Nichtelektrolyten bei der Peptisation genau zu bestimmen.

*Allahabad, Indien. Allahabad University, Chemical Laboratory.*

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Februar 1928.

## Der Einfluß des Lösungsvolumens und der Masse des Adsorbens bei der Adsorption von arseniger Säure durch Metallhydroxyde.

Von K. C. SEN.<sup>1)</sup>

Mit 2 Figuren im Text.

In einer in dieser Zeitschrift kürzlich erschienenen Mitteilung<sup>2)</sup> über die wichtigen Faktoren bei der Untersuchung der Adsorption aus Lösungen, wurde auf den Einfluß der Menge des Adsorbens sowie des Volumens der Lösung bei der Bestimmung der Werte von  $x/m$  in der Gleichung von FREUNDLICH  $\frac{x}{m} = k c^n$  hingewiesen.

Es wurde gezeigt, daß bei gewissen Arten der Adsorption, wo die chemische Affinität zwischen Adsorbens und adsorbiertem Stoff eine herrschende Rolle spielt, die Werte von  $x/m$  nicht unabhängig sind von der Menge des Adsorbens und vom Volumen der Lösung. Die Versuche von PAWLOW<sup>3)</sup> sind erwähnt worden. In einigen neueren Untersuchungen<sup>4)</sup> hat der Verfasser die Adsorption von arseniger Säure durch verschiedene Hydroxyde untersucht. In Fortsetzung dieser Versuche ist nunmehr auch die Adsorption von arseniger Säure durch gefälltes und gut ausgewaschenes Zirkoniumhydroxyd bestimmt worden, um festzustellen, ob ein Einfluß der Menge des Adsorbens oder des Volumens der Lösung in diesem Falle besteht.

### Versuche.

Zirkonhydroxyd wurde aus Zirkonnitratlösung durch überschüssiges Ammoniak gefällt und dann mehrfach auf dem Filter gewaschen. Man übertrug den ganzen Niederschlag dann in einen Pergamentdialysator und dialysierte 2 Monate lang, um alle Elek-

<sup>1)</sup> Aus dem Englischen Manuskript ins Deutsche übertragen von I. KOPPEL-Berlin.

<sup>2)</sup> *Z. anorg. u. allg. Chem.* 171 (1928), 275.

<sup>3)</sup> PAWLOW, *Kolloid-Ztschr.* 35 (1924), 375.

<sup>4)</sup> *Journ. phys. Chem.* 31 (1927), 419, 686, 922.

trolyte zu entfernen. Dies 2 Monate alte Hydroxyd, das immer unter Wasser gehalten wurde, benutzte man bei den Versuchen. Die Adsorption von arseniger Säure wurde in der üblichen Weise durch jodometrische Titration verfolgt. Vorversuche zeigten, daß die Adsorption reversibel<sup>1)</sup> war, und daß kein Zeiteinfluß bestand, wenigstens bis zu 40 Stunden. Die Versuche von Tabelle 1 und 2 lassen den Einfluß des Volumens auf die Adsorption erkennen.

Tabelle 1.

ZrO<sub>2</sub> = 0,54 g. Vol. = 50 cm<sup>3</sup>.

Ursprüngl. Konz. von As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in g	Endkonz.	Adsorption für 1 g Adsorbens
0,11562	0,01410	0,1880
0,17343	0,04371	0,2402
0,23124	0,07896	0,2820
0,28905	0,13395	0,2872
0,34686	0,18189	0,3055

Tabelle 2.

ZrO<sub>2</sub> = 0,54 g. Vol. = 100 cm<sup>3</sup>.

Ursprüngl. Konz. von As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in g	Endkonz.	Adsorption für 1 g Adsorbens
0,05781	0,00423	0,09922
0,11562	0,02115	0,1749
0,17343	0,05499	0,2193
0,23124	0,10293	0,2396
0,28905	0,14946	0,2585
0,34686	0,19599	0,2794
0,40467	0,24957	0,2872
0,46248	0,29751	0,3055

Tabelle 3.

ZrO<sub>2</sub> = 0,54 g. Vol. = 200 cm<sup>3</sup>.

Ursprüngl. Konz. von As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in g	Endkonzentration	Adsorption für 1 g Adsorbens
0,11562	0,03102	0,1566
0,17343	0,06486	0,2010
0,23124	0,11280	0,2193
0,28905	0,16638	0,2271
0,34686	0,21714	0,2402

In Fig. 1 sind die Adsorptionsisothermen aufgezeichnet. Es zeigt sich an den Kurven, daß ein deutlicher Einfluß des Volumens vorhanden ist. Je geringer das Volumen der ganzen Mischung, um so größer ist die Adsorption. Demnach können in diesen Fällen die Werte von  $x/m$  nicht erhalten werden aus dem Wert von  $c$ . In Tabelle 4 sind einige Werte von  $x/m$  für denselben Wert von  $c$

Tabelle 4.

Endkonz. $c$	$x/m$ gef. bei dem Vol.		
	50 cm <sup>3</sup>	100 cm <sup>3</sup>	200 cm <sup>3</sup>
0,05	0,245	0,212	0,185
0,10	0,285	0,240	0,215
0,15	0,300	0,260	0,225
0,20	—	0,275	0,235

<sup>1)</sup> Vgl. auch WEDEKIND und WILKE, *Kolloid-Ztschr.* 34 (1924), 83.

angegeben. Sie sind aus den experimentell ermittelten Kurven entnommen.

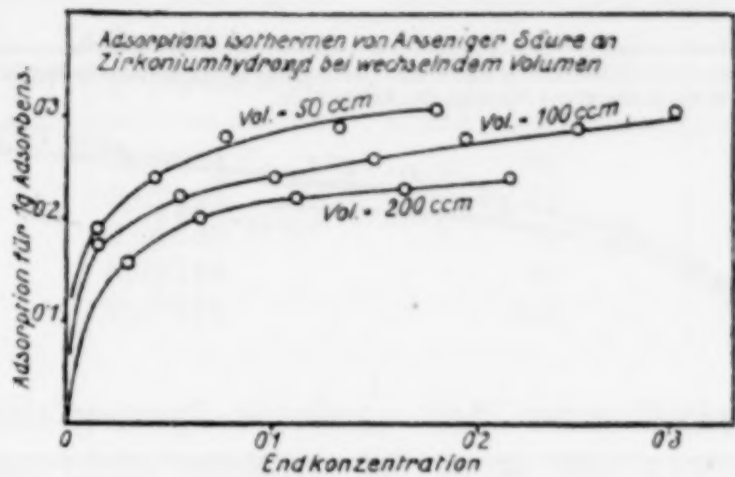


Fig. 1.

Diese Ergebnisse zeigen, daß mit zunehmendem Gesamtvolumen die Werte von  $x/m$  abnehmen, selbst wenn die Werte von  $c$  konstant sind.

**Einfluß der Menge des Adsorbens.**

An PAWLOW's Daten ist in der früheren Arbeit gezeigt worden, daß der Einfluß der Masse deutlich ist. Bei den jetzt ausgeführten Versuchen wurde gefunden, daß sich zwar einige Unterschiede in den Werten von  $x/m$  ergeben, daß aber die Resultate nicht entscheidend einen bestimmten Einfluß erkennen lassen. Die Ergebnisse mit 0,54 g Adsorbens finden sich in Tabelle 2, während weitere Versuche mit verschiedenen Mengen des Adsorbens in den Tabellen 5 und 6 zusammengestellt sind.

Tabelle 5.

ZrO<sub>2</sub> = 0,27 g. Vol. = 100 cm<sup>3</sup>.

Ursprüngl. Konz. von As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in g	Endkonz.	Adsorption für 1 g Adsorbens
0,05781	0,01410	0,1615
0,11562	0,05781	0,2141
0,17343	0,10575	0,2510
0,23124	0,16215	0,2559
0,28905	0,21714	0,2663

Tabelle 6.

ZrO<sub>2</sub> = 1,08 g. Vol. = 100 cm<sup>3</sup>.

Ursprüngl. Konz. von As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in g	Endkonz.	Adsorption für 1 g Adsorbens
0,23124	0,02827	0,1879
0,28905	0,06204	0,2101
0,34686	0,10152	0,2271
0,40467	0,14100	0,2441
0,46248	0,19176	0,2506

Die Ergebnisse mit verschiedenen Mengen des Adsorbens sind in Fig. 2 dargestellt. Es zeigt sich, daß die Kurven mit 0,27 und 0,54 g Adsorbens sich fast überlappen. Ganz ähnlich steht es bei den Kurven mit verschiedenen Mengen des Adsorbens bei Anwendung einer bestimmten Menge des gelösten Stoffes, deren Ergebnisse in

den Tabellen 7 und 8 zusammengestellt sind. Die Isotherme mit 1,08 g Adsorbens unterscheidet sich aber von den übrigen.

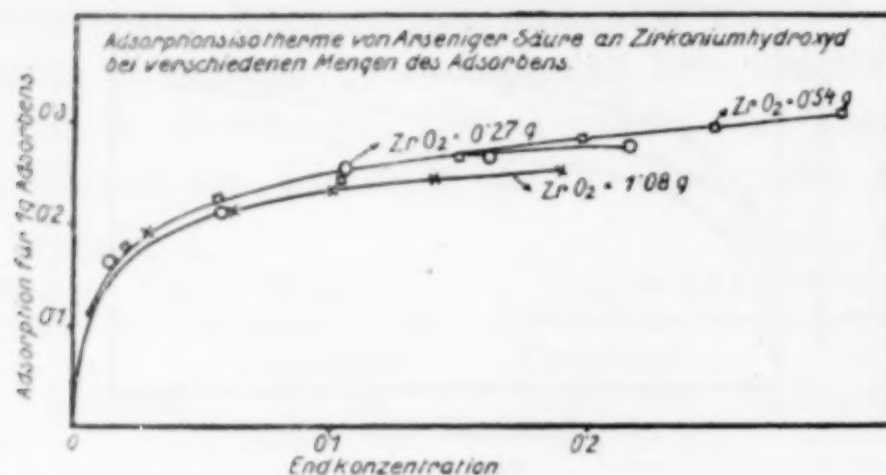


Fig. 2.

Tabelle 7.

$\text{As}_2\text{O}_3 = 0,28905 \text{ g.}$  Vol. =  $100 \text{ cm}^3$ .

ZrO <sub>2</sub> -Menge in g	Endkonz.	Adsorption für 1 g Adsorbens
0,27	0,21714	0,2663
0,54	0,14946	0,2585
0,81	0,10011	0,2332
1,08	0,06204	0,2101
1,35	0,03666	0,1869

Tabelle 8.

$\text{As}_2\text{O}_3 = 0,23124 \text{ g.}$  Vol. =  $100 \text{ cm}^3$ .

ZrO <sub>2</sub> -Menge in g	Endkonz.	Adsorption für 1 g Adsorbens
0,27	0,16215	0,2559
0,54	0,10293	0,2376
0,81	0,06204	0,2089
1,08	0,02827	0,1879

Aus diesen Zahlen sieht man, daß die tatsächlich verwendete Menge des Adsorbens die auf 1 g Adsorbens bezogene Menge des adsorbierten Stoffes beeinflußt, daß aber keine merkliche Wirkung auf die Art der Adsorptionsisotherme in diesem bestimmten Fall stattfindet, wenn der Unterschied in den Mengen nicht hoch ist. Da bei Mangandioxyd und Salzen von PAWLOW sowie von mir<sup>1)</sup> ein bestimmter Einfluß gefunden worden ist, war es von Interesse, die Adsorption der arsenigen Säure durch andere Hydroxyde, wie Aluminium- und Chromhydroxyd, zu untersuchen. In Tabelle 9 ist die Wirkung einer Volumenänderung auf die Adsorption von arseniger Säure durch Aluminiumhydroxyd dargestellt, während in Tabelle 10 die entsprechenden Werte für Chromhydroxyd mitgeteilt sind.

Diese Zahlen sind den beim Zirkonhydroxyd erhaltenen durchaus ähnlich, demnach ist es sicher, daß bei der Adsorption von arseniger Säure an Hydroxyde die Adsorptionsisothermen nicht übereinstimmen, wenn man die Versuche bei verschiedenem Gesamtvolumen ausführt.

<sup>1)</sup> PAWLOW und K. C. SEN, *Journ. phys. Chem.* Noch nicht veröffentlicht.

Tabelle 9.  
As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0,2278 g.

Vol. in cm <sup>3</sup>	Adsorption für 1 g Adsorbens
60	0,03024
70	0,02943
80	0,02808
90	0,02740
100	0,02673

Tabelle 10.  
As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0,2278 g.

Vol. in cm <sup>3</sup>	Adsorption für 1 g Adsorbens
60	0,2060
70	0,2023
80	0,2009
90	0,1975
100	0,1955

Es ist bereits gezeigt worden, daß beim Zirkonhydroxyd der Einfluß der Masse nicht merklich ist, wenn die verwendeten Mengen sich nicht stark unterscheiden. Bei Benutzung von 1,08 g Adsorbens stimmt die Isotherme mit den übrigen nicht überein, woraus hervorgeht, daß ein gewisser Einfluß der verwendeten Menge des Adsorbens besteht.

Ähnliche Ergebnisse sind auch mit Chromhydroxyd erhalten worden, wie die Tabellen 11 und 12 zeigen.

Tabelle 11.  
Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0,5914 g. Vol. = 100 cm<sup>3</sup>.

Ursprüngl. Konz. von As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in g	Endkonz.	Adsorption für 1 g Adsorbens
0,5665	0,1206	0,7541
0,5170	0,09715	0,7099
0,4635	0,0648	0,6742
0,4136	0,0486	0,6172
0,3102	0,0175	0,4949
0,2068	0,0054	0,3405
0,1034	0,0008	0,1735

Tabelle 12.  
Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0,3496 g. Vol. = 100 cm<sup>3</sup>.

Ursprüngl. Konz. von As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in g	Endkonz.	Adsorption für 1 g Adsorbens
0,5696	0,2631	0,8766
0,4556	0,1726	0,8095
0,3986	0,1322	0,7623
0,3417	0,0917	0,7150
0,2848	0,0580	0,6486
0,2278	0,0323	0,5591

Die Isothermen, welche nach diesen beiden Tabellen gezeichnet sind, stimmen miteinander überein. Dies zeigt, daß in dem Fall der Adsorption von arseniger Säure durch Hydroxyde der Einfluß der Menge des Adsorbens nicht merklich ist, soweit die Adsorptionsisothermen in Frage kommen, wenn nicht sehr verschiedene Mengen benutzt werden, daß aber das Gesamtvolumen einen bestimmten Einfluß ausübt. Verwendet man aber stark voneinander abweichende Mengen des Adsorbens, so scheint ein Einfluß der Menge des Adsorbens auf die Natur der Adsorptionsisothermen zu bestehen, wie man beim Zirkoniumhydroxyd sieht. Ob dies auch bei anderen Hydroxyden zutrifft, bleibt zu untersuchen. PAWLOW hat die Auf-

nahme von Kationen durch Mangandioxyd als einen Fall verwickelter Adsorption betrachtet, weil sowohl das Lösungsvolumen, als auch die Menge des Adsorbens die Adsorptionsisothermen beeinflussen. Es ist ganz wahrscheinlich, daß kleine Änderungen der Menge des Adsorbens beim Mangandioxyd auch Ergebnisse liefern können, die den hier an Metallhydroxyden erhaltenen ähnlich sind. Wenn dies der Fall ist, so können alle diese Adsorptionen zu den chemischen Adsorptionserscheinungen gerechnet werden. Bei den gewöhnlichen umkehrbaren Adsorptionen, etwa mit Holzkohle, sollte das Volumen der Lösung keinen Einfluß auf die Adsorptionsisotherme ausüben, weil dieser Faktor in der Adsorptionsgleichung von FREUNDLICH nicht vorkommt.

Das unzweifelhafte Auftreten dieser Wirkung in den hier untersuchten Fällen legt den Gedanken nahe, daß diese Art der Adsorption anderer Natur ist, als die bei der Kohle. Demnach müssen bei allen Adsorptionen, wo die Möglichkeit einer chemischen Reaktion zwischen Adsorbens und gelöstem Stoff vorhanden ist, die hier vertretenen Anschauungen über den Einfluß des Gesamtvolumens und der Menge des Adsorbens als sehr wichtig berücksichtigt werden bei jeder theoretischen Behandlung des Adsorptionsproblems.

#### Zusammenfassung.

1. Die Adsorption von arseniger Säure durch Zirkoniumhydroxyd bei verschiedenem Volumen und mit verschiedenen Mengen des Hydroxyds ist experimentell untersucht worden.

2. Man fand, daß das Volumen der Lösung, in dem die Adsorption stattfindet, einen großen Einfluß auf die Adsorptionsisothermen ausübt. Bei derselben Endkonzentration wird die Adsorption um so größer, je geringer das Gesamtvolumen der Lösung.

3. Bei verschiedenen Mengen des Adsorbens nimmt die für 1 g adsorbierte Menge mit Zunahme der Menge des Adsorbens ab. Wenn die Mengen des Adsorbens sich nur in geringem Umfange ändern, so werden jedoch die Adsorptionsisothermen übereinstimmend. Bei stark verschiedenen Mengen des Adsorbens weichen die Isothermen erheblich voneinander ab. Die Versuche über diese Punkte sind noch nicht entscheidend.

4. Ähnliche Ergebnisse über den Einfluß des Volumens und der Masse des Adsorbens wurden auch erhalten bei der Adsorption von arseniger Säure durch Aluminium- und Chromhydroxyd.

5. Es ist anzunehmen, daß die Adsorption von Kationen durch Mangandioxyd, bei denen auch Volumen und Masse des Adsorbens erhebliche Wirkungen ausüben, und die Adsorption von arseniger Säure durch Metallhydroxyden anderer Natur sind, als die Adsorption durch Kohle; sie können als ein Fall chemischer Adsorption betrachtet werden, wo die chemische Affinität zwischen der Oberfläche des Adsorbens und der adsorbierten Substanz eine wichtige Rolle spielt.

*Allahabad (Indien), Allahabad University, Chemistry Department.*

Bei der Redaktion eingegangen am 27. Februar 1928.

## Einfluß des Volumens auf die Adsorption von arseniger Säure durch Eisen- und Aluminiumhydroxyd.

Von K. C. SEN.<sup>1)</sup>

Mit 5 Figuren im Text.

In einigen Veröffentlichungen in dieser Zeitschrift habe ich schon darauf hingewiesen, daß es wichtig ist, den Einfluß der Menge des Adsorbens und des Gesamtvolumens der Lösung bei der Untersuchung der Adsorption aus Lösungen zu berücksichtigen. Es wurde bereits gesagt, daß bei der gewöhnlichen Adsorptionsgleichung  $x/m = k c^n$ , da  $c$  nur proportional  $x/m$  ist, kein Einfluß von  $m$  oder vom Volumen der Lösung gefunden werden sollte. Experimentell wurde aber gezeigt, daß in gewissen Fällen ein bestimmter Einfluß des Gesamtvolumens auf den Wert von  $x/m$  eintritt und in manchen Fällen läßt sich auch ein Einfluß von  $m$  auf den Wert von  $x/m$  erkennen. In einer neueren Untersuchung hat Wo. OSTWALD<sup>2)</sup> auf eine Anomalie bei der Untersuchung der Adsorption durch verschiedene Mengen des Adsorbens hingewiesen und hat gezeigt, daß es wichtig ist, die Adsorption aus Lösungen bei verschiedenem Volumen und bei verschiedener Masse des Adsorbens zu untersuchen, was auch bereits mehrere Male von mir hervorgehoben worden ist. In einer früheren Arbeit über die Adsorption von arseniger Säure durch Zirkonhydroxyd habe ich gezeigt, daß das Volumen einen bestimmten Einfluß auf die Adsorptionsisothermen ausübt. Es soll noch einmal darauf hingewiesen werden, daß in der früheren Arbeit der Wert von  $c$  die Menge des gesamten gelösten Stoffes nach der Adsorption bedeutet, und daß eine Gleichung vom Typus  $x/m = k c^n$  auf die Ergebnisse anwendbar ist. Wenn man die Endkonzentration bei verschiedenem Volumen auf Gramm im Liter umrechnet, so sind die Adsorptionsisothermen bei Zirkonhydroxyd und arseniger Säure, wenn verschiedene Gesamtvolumina zur Anwendung kommen, nicht wesentlich verschieden. Hierbei ergibt sich die Frage, ob überhaupt irgendein Einfluß des Volumens sich bemerkbar macht, wenn die

<sup>1)</sup> Aus dem englischen Manuskript übersetzt von I. KOPPEL-Berlin.

<sup>2)</sup> Wo. OSTWALD, *Kolloid-Ztschr.* **43** (1927), 268.

Endkonzentrationen auf die Einheit des Volumens berechnet werden. Um dies zu entscheiden, wurden weitere Versuche mit Eisen- und Aluminiumhydroxyd durchgeführt. Diese beiden Stoffe wurden gewählt, weil bei ihnen die Adsorptionen umkehrbar verlaufen und weil sie ganz reproduzierbare Ergebnisse liefern.<sup>1)</sup>

### Versuche.

Das Eisen- und das Aluminiumhydroxyd wurden hergestellt durch Zusatz von Ammoniak zu den Chloridlösungen und Auswaschen der Hydroxyde, bis sie chlorfrei waren. Die Arbeitsweise war praktisch dieselbe wie früher bei Zirkonhydroxyd beschrieben. Es wurde jedoch etwas Kaliumchlorid — 5 Millimole — bei jedem Versuch zugesetzt, um die Peptisation des Metallhydroxyds zu verhindern. Vorher hatte man festgestellt, daß Kaliumchlorid keinen Einfluß auf das schließlich erreichte Gleichgewicht zwischen den Hydroxyden und arseniger Säure ausübt. Die arsenige Säure wurde jodometrisch in Gegenwart von Bicarbonat bestimmt. Die Ergebnisse mit Ferrihydroxyd bei verschiedenem Volumen sind in den Tabellen 1, 2 und 3 mitgeteilt. Die Menge des bei jedem Versuch verwendeten Eisenoxys betrug 0,0615 g.

Tabelle 1.  
Volumen = 50 cm<sup>3</sup>.

Ursprüngl. Konz. von As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in g	Endkonzentration		Adsorption in g für 1 g Adsorbens
	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , gelöste Gesamtmenge	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , g/Liter	
0,03915	0,01696	0,3392	0,3608
0,07830	0,05089	1,0178	0,4456
0,11745	0,08622	1,7244	0,5078
0,15660	0,12297	2,4594	0,5468
0,19575	0,16114	3,2228	0,5627

Tabelle 2.  
Volumen = 100 cm<sup>3</sup>.

0,03915	0,01837	0,1837	0,3378
0,07830	0,05229	0,5229	0,4229
0,11745	0,09046	0,9046	0,4388
0,15660	0,12863	1,2863	0,4548
0,19575	0,16679	1,6679	0,4709

Tabelle 3.  
Volumen = 200 cm<sup>3</sup>.

0,03915	0,02120	0,10600	0,2918
0,07830	0,05795	0,28975	0,3309
0,11745	0,09470	0,47350	0,3699
0,15660	0,13287	0,66435	0,3858
0,19575	0,17103	0,85515	0,4019

<sup>1)</sup> K. C. SEN, *Journ. phys. Chem.* 31 (1927), 419, 686.

Die in den Tabellen 1, 2 und 3 angegebenen Zahlen sind in den Figg. 1 und 2 auf 2 verschiedene Arten eingezeichnet, nämlich so, daß in Fig. 1 die Endkonzentration die Gesamtmenge des zurückgebliebenen gelösten Stoffes bedeutet, während in Fig. 2 die Endkonzentration ausgedrückt ist in Gramm für 1 Liter der Lösung.

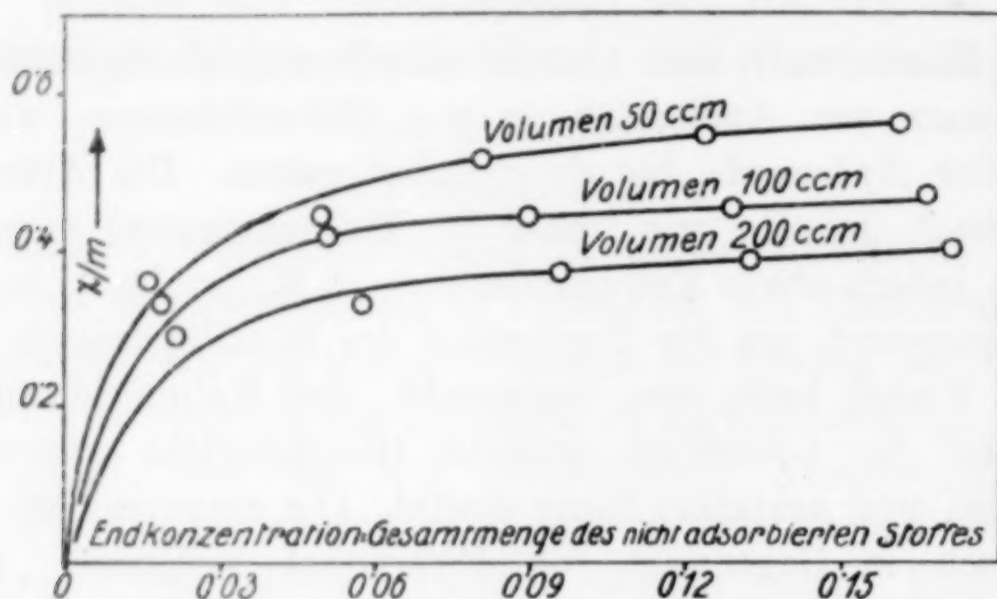


Fig. 1.

Man findet, daß in den beiden Figuren ein beträchtlicher Unterschied in der Natur der Kurven auftritt. Wenn die Endkonzentration die Gesamtmenge des gelösten Stoffes bedeutet, so zeigen die Kurven,

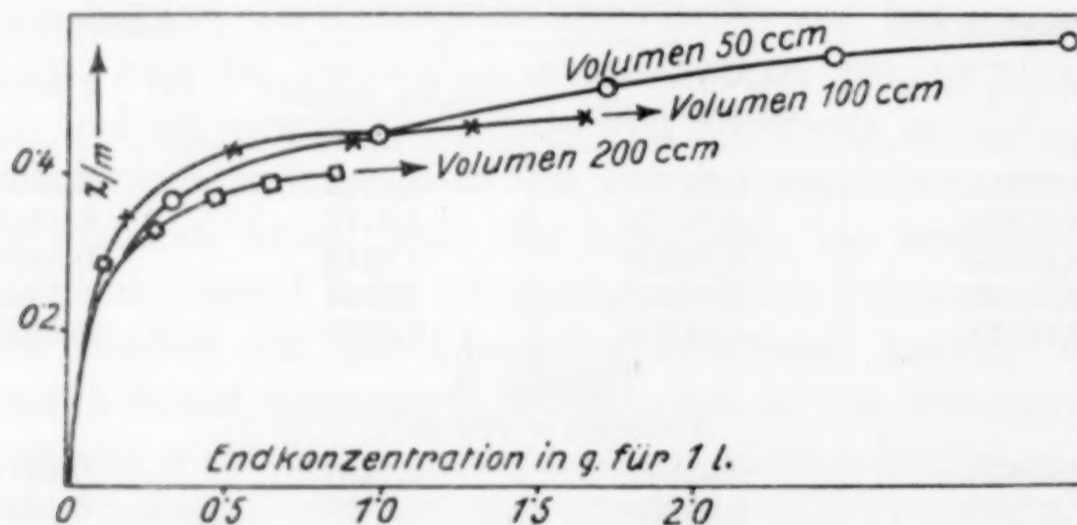


Fig. 2.

daß die Adsorption um so größer ist, je geringer das Volumen der Lösung. Wenn jedoch die Endkonzentration ausgedrückt wird in Gramm für 1 Liter der Lösung, so erhält man einige anormale Ergebnisse, besonders bei niederen Konzentrationen, indem die Adsorption bei größerem Volumen größer ist als bei kleinerem Volumen; wenn aber die Konzentration zunimmt, so steigt die Adsorption bei kleinerem Volumen und wird schließlich größer als bei größerem

Volumen. In jedem Fall ist es klar, daß die Kurven nicht übereinstimmen, so daß sich ein Einfluß des Gesamtvolumens der Lösung ergibt. In Tabelle 4 sind einige Werte von  $x/m$ , berechnet für denselben Wert von  $c$  bei verschiedenem Gesamtvolumen, aufgeführt.

Tabelle 4.

$c$ (für 1 Liter)	$x/m$ beim Volumen	
	100 cm <sup>3</sup>	200 cm <sup>3</sup>
0,25	0,37	0,32
0,50	0,42	0,37
0,75	0,44	0,39

Eine Prüfung der Zahlen in Tabelle 4 zeigt sogleich, daß der Wert von  $x/m$  nicht unabhängig ist von dem Gesamtvolumen der Lösung, selbst wenn die Endkonzentration dieselbe bleibt. In den Tabellen 5, 6 und 7 sind die Ergebnisse mit Aluminiumhydroxyd angeführt. Die bei jedem Versuch benutzte Menge von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  betrug 0,21 g.

Tabelle 5.

Volumen = 50 cm<sup>3</sup>.

Ursprüngl. Konz. von $\text{As}_2\text{O}_3$ in g	Endkonzentration		Adsorption für 1 g Adsorbens
	Gesamt-g	g für 1 Ltr.	
0,03915	0,01837	0,3674	0,0990
0,07830	0,04523	0,9046	0,1575
0,11745	0,07774	1,5548	0,1891
0,15660	0,11167	2,2334	0,2139
0,19575	0,14842	2,9684	0,2253

Tabelle 6.

Volumen = 100 cm<sup>3</sup>.

0,03915	0,02262	0,2262	0,07871
0,07830	0,05371	0,5371	0,11710
0,11745	0,08764	0,8764	0,14190
0,15660	0,12297	1,2297	0,16010
0,19575	0,15972	1,5972	0,17150

Tabelle 7.

Volumen = 200 cm<sup>3</sup>.

0,03915	0,02686	0,13430	0,0585
0,07830	0,05937	0,29685	0,09014
0,11745	0,09470	0,47350	0,1083
0,15660	0,13145	0,65725	0,1198
0,19575	0,16821	0,84105	0,1311

Die Zahlen aus den Tabellen 5, 6 und 7 sind in den Figg. 3 und 4 aufgezeichnet. Man sieht, daß die Kurven von Fig. 3 den mit Ferrihydroxyd erhaltenen von Fig. 1 und den mit den Zirkon-

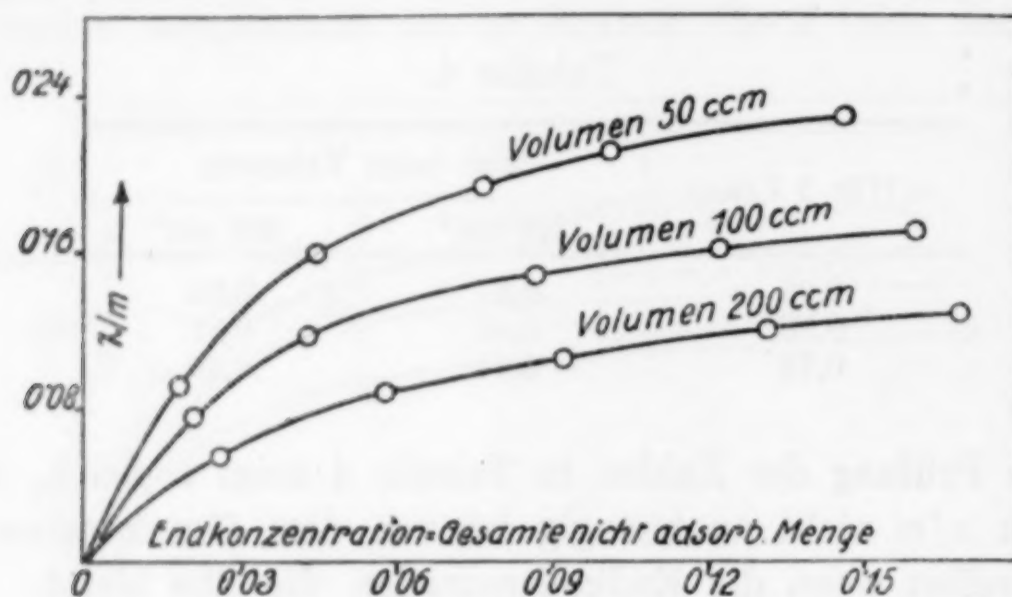


Fig. 3.

hydroxyd aus den früheren Arbeiten ähnlich sind. Die Kurven in Fig. 4 sind jedoch einfacher als die von Fig. 2 mit Eisenoxyd, und man erkennt hier ganz deutlich, daß bei höheren Konzentrationen

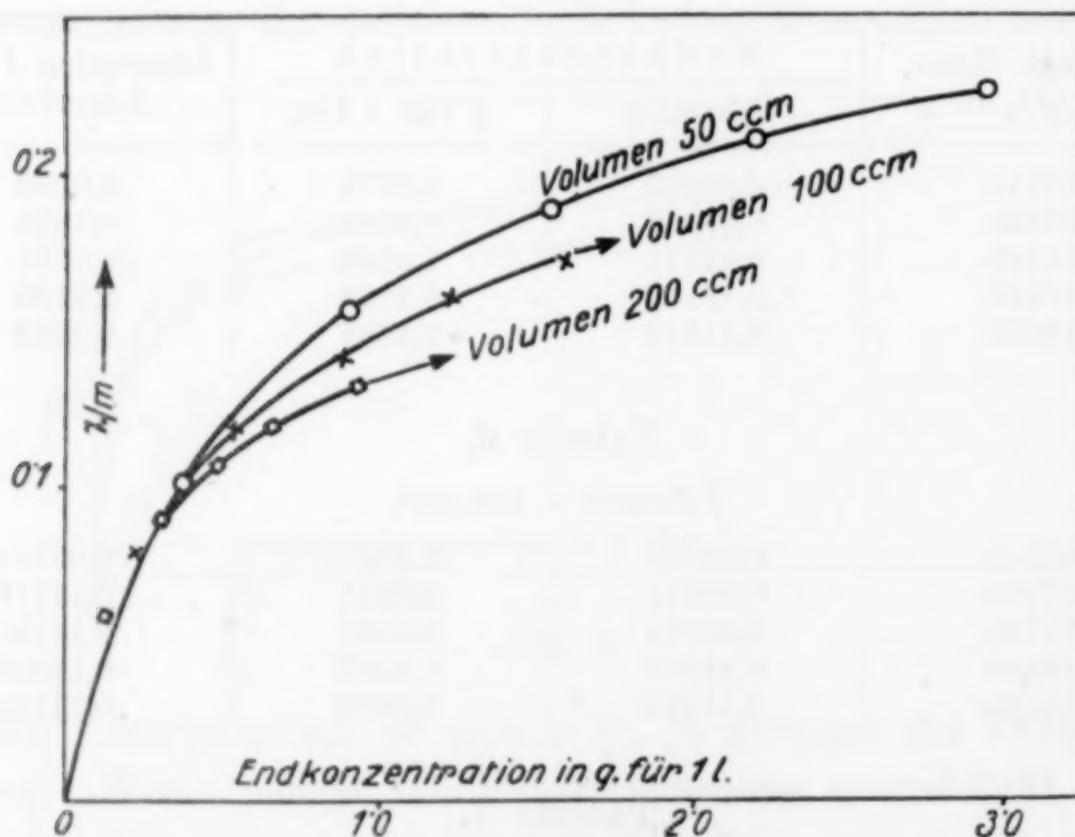


Fig. 4.

die Werte von  $x/m$  geringer sind als bei größerem Volumen. In Tabelle 8 sind einige Werte von  $x/m$  für denselben Wert von  $c$  bei verschiedenem Volumen der Lösung angegeben.

Tabelle 8.

Endkonzentration in g für 1 Ltr.	$x/m$ beim Volumen		
	50 cm <sup>3</sup>	100 cm <sup>3</sup>	200 cm <sup>3</sup>
0,50	0,12	0,115	0,11
0,75	0,145	0,135	0,125
1,00	0,162	0,148	—
1,25	0,175	0,160	—
1,50	0,185	0,170	—

Diese Daten zeigen gleichfalls, daß der Wert von  $x/m$  abhängig ist vom Gesamtvolumen der Lösung, und je geringer das Volumen der Lösung, um so größer ist der Wert von  $x/m$ . Die Ergebnisse mit Eisen- und Aluminiumhydroxyd zeigen demnach entscheidend, daß zur vergleichenden Untersuchung von Adsorptionen bei jedem Versuch dieselbe Volumina benutzt werden müssen.

Für die Wirkung von  $m$  bei den Isothermen sind die Ergebnisse nicht entscheidend, weil verschiedene Proben verschiedene Zahlen geliefert haben. Dies wird erläutert am Mangandioxyd. In einem Falle, nämlich beim Kupferchlorid, war kein merklicher Einfluß der Masse des Adsorbens in einem bestimmten Volumen festzustellen, in einem anderen Falle jedoch, bei Kupfersulfat und einer anderen Probe von Mangandioxyd zeigte sich ein merklicher Einfluß der Masse des Adsorbens. Zwei Tabellen dieser Art sind unten angegeben. Das Gesamtvolumen betrug in jedem Fall 50 cm<sup>3</sup>.

Tabelle 9.  
MnO<sub>2</sub> = 2,0 g.

Ursprüngl. Konz. des Kupfers in g	Endkonzentration	Adsorption für 1 g Adsorbens
0,81010	0,7084	0,0508
0,64805	0,5482	0,0499
0,48600	0,3942	0,0459
0,32405	0,2433	0,0403
0,16200	0,0985	0,0317

Die Zahlen lassen sich wiedergeben durch die Gleichung  $x/m = 0,05754 c^{0,25}$ .

Tabelle 10.  
MnO<sub>2</sub> = 0,5 g.

0,81010	0,7762	0,0678
0,64805	0,6160	0,0641
0,48600	0,4558	0,0604
0,32405	0,2957	0,0567
0,16200	0,1386	0,0468

Die Werte können wiedergegeben werden durch die Gleichung  $x/m = 0,07079 c^{0,21}$ .

Die Daten der Tabellen 9 und 10 sind in Fig. 5 dargestellt. Man erkennt, daß die Masse des Adsorbens einen bestimmten Einfluß auf den Wert von  $x/m$  ausübt. Merkwürdigerweise kann dieser Unterschied nicht mit jeder Probe erhalten werden. In einer früheren Arbeit wurde am Zirkonhydroxyd gezeigt, daß kein Einfluß der Menge des Adsorbens eintritt, wenn der Wert von  $m$  nicht sehr verschieden ist; wenn aber der Wert von  $m$  merklich höher lag, so war ein Einfluß der Menge des Adsorbens festzustellen. Diese Wirkung liegt hauptsächlich in der Richtung einer Erniedrigung des Wertes von  $x/m$  mit Zunahme der Größe  $m$ . Diese Tatsache

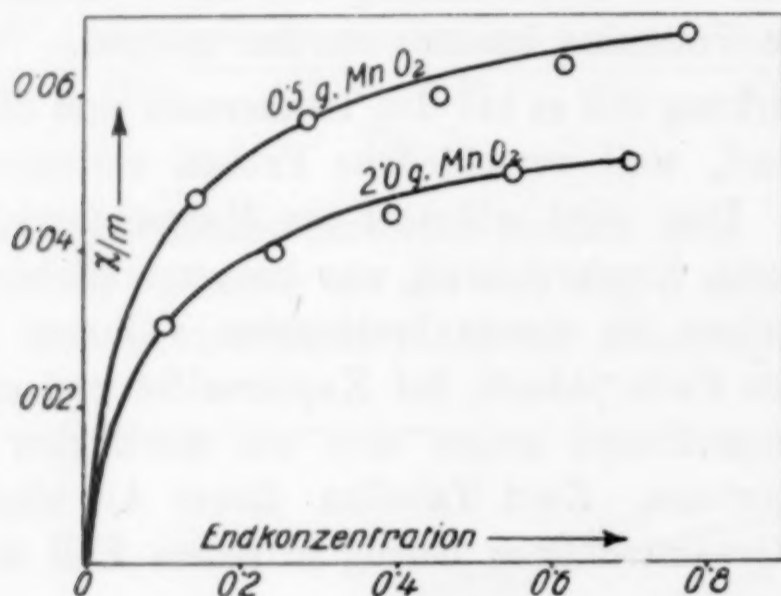


Fig. 5.

kann jedoch nicht als sichergestellt betrachtet werden und es gibt wirklich zahlreiche Beobachtungen, unter Einschluß der Versuche des Verfassers, welche praktisch keinen Einfluß des Wertes von  $m$  auf die Adsorptionsisothermen erkennen lassen.

Es muß noch auf einen anderen Punkt hingewiesen werden. MECKLENBURG<sup>1)</sup> hat gezeigt, daß bei demselben Adsorbens und demselben gelösten Stoff oftmals die Adsorptionskurven affin sind, d. h. daß die Adsorption nur bestimmt wird durch die Größe der Oberfläche für 1 g Adsorbens, und daß in solchen Fällen der Wert des Exponenten  $n$  bei verschiedenen Versuchsreihen konstant bleibt. In einer früheren Arbeit<sup>2)</sup> habe ich jedoch merkliche Unterschiede im Wert des Exponenten bei ver-

<sup>1)</sup> W. MECKLENBURG, *Z. phys. Chem.* 83 (1913), 609.

<sup>2)</sup> K. C. SEN, *Journ. phys. Chem.* 31 (1927), 426.

schiedenen Proben von Ferrihydroxyd gefunden, und aus diesem Grunde mögen die Konstanten der Adsorptionsisothermen der vorliegenden Versuchsreihe von Interesse sein. Diese Werte sind in Tabelle 11 zusammengestellt. Die Gleichung hat die Form  $x/m = kc^n$ , wo  $c$  ausgedrückt ist in Gramm für 1 Liter der Lösung. Es mag darauf hingewiesen werden, daß die Konstanten einen anderen Wert annehmen, wenn man  $c$  als Gesamtmenge des nach Adsorption des verbleibenden gelösten Stoffes betrachtet, wobei aber eine ähnliche Gleichung gilt.

Tabelle 11.

Adsorbens	Volumen in cm <sup>3</sup>	$n$	$k$
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Hydroxyd)	50	0,1944	0,4519
	100	0,1051	0,4467
	200	0,1530	0,4121
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Hydroxyd)	50	0,2679	0,1960
	100	0,3679	0,1479
	200	0,3879	0,1422

Man sieht also, daß man den Wert von  $n$  nicht als konstant betrachten darf, selbst wenn man dasselbe Adsorbens bei verschiedenem Volumen der Lösung benutzt. Die Anwendbarkeit von MECKLENBURG's Verallgemeinerung ist demnach begrenzt. Praktisch erscheint es unmöglich, den Wert des Exponenten eine reale Bedeutung zu geben, weil er nicht in Wirklichkeit konstant, sondern von den Versuchsbedingungen abhängig ist.

#### Zusammenfassung.

1. Der Einfluß des Volumens der Lösung auf die Adsorption von arseniger Säure durch Eisen- und Aluminiumhydroxyd wurde experimentell untersucht. Man fand, daß das Gesamtvolumen einen bestimmten Einfluß auf die Natur der Adsorptionsisothermen ausübt.

2. Bei der Adsorption von arseniger Säure an Zirkoniumhydroxyd findet sich ein Einfluß des Volumens, wenn die Endkonzentration ausgedrückt wird durch den gesamten nicht adsorbierten gelösten Stoff. Wenn jedoch die Gleichgewichtskonzentration ausgedrückt wird in Gramm für die Volumeneinheit, so zeigt sich keine deutliche Wirkung des Volumens und die Feststellung einer früheren Arbeit muß berichtigt werden.

3. Der Einfluß der Masse des Adsorbens ist gleichfalls untersucht worden, doch konnte man zu keinem bestimmten Schluß kommen. Bei einer bestimmten Probe von Mangandioxyd fand man, daß bei der Adsorption von Kupfersulfat ein bestimmter Einfluß der Masse des Adsorbens auf die Adsorptionsisothermen vorhanden ist.

4. Es wurde gezeigt, daß die Konstanten der Adsorptionsisothermen nicht dieselben bleiben, wenn man die Adsorption der arsenigen Säure durch Eisen- oder Aluminiumhydroxyd bei verschiedenem Volumen untersucht. Da Adsorbens und adsorbierter Stoff dieselben bleiben, und trotzdem der Wert der Konstanten bei verschiedenem Volumen sich ändert, so darf man wohl diesen Konstanten der Adsorptionsisothermen keine besondere theoretische Bedeutung zuschreiben.

*Allahabad (Indien), Allahabad University, Chemistry Department.*

Bei der Redaktion eingegangen am 17. April 1928.

## Gleichgewicht im ternären System $\text{CrO}_3\text{--SO}_3\text{--H}_2\text{O}$ .

Von A. W. RAKOWSKY und D. N. TARASSENKOW.<sup>1)</sup>

Mit einer Figur im Text.

Für technische Zwecke ist die Kenntnis des Gleichgewichts im System  $\text{CrO}_3\text{--SO}_3\text{--H}_2\text{O}$  von 0—100° erforderlich. Da die in der Literatur vorhandenen Angaben von J. MEYER und V. STATECZNY<sup>2)</sup>, sowie von L. GILBERT, H. BUCKLEY und S. MASSON<sup>3)</sup> nicht ausreichend sind, haben wir eine neue experimentelle Untersuchung dieses Systems vorgenommen.

Das Gleichgewicht wurde von uns bei 0, 20, 40 und 100° untersucht. Zur Untersuchung dienten Reagenzröhren mit eingeschliffenen Stopfen, die in einen Thermostaten gesetzt wurden; die Temperatur konnte bis auf 0,1° genau reguliert werden. Nach Einstellung des Gleichgewichts wurden Proben entnommen; zu diesem Zwecke dienten Pipetten mit angeschliffenen Spitzen, in welche Glaswolle eingefüllt wurde. Die erste Probe wurde gewöhnlich 1 Stunde, die zweite 2—3 Stunden nach Versuchsbeginn entnommen.  $\text{CrO}_3$  wurde quantitativ jodometrisch bestimmt; der Gehalt an  $\text{SO}_3$  wurde durch Bestimmung der Gesamtsäure ( $\text{CrO}_3 + \text{SO}_3$ ) ermittelt. Diese letzte Bestimmung geschah durch Titration mit Ätzlauge, mit Kongorot als Indicator, nach einem von dem einen von uns<sup>4)</sup> früher beschriebenen Verfahren.

Weiter unten werden die Versuchsergebnisse tabellarisch zusammengestellt; die Zahlen bedeuten Molekularprozent. Es folgt dann eine graphische Darstellung der Gleichgewichtsverhältnisse. Die Daten beziehen sich auf die Temperaturen 0, 20, 40 und 100°, im metastabilen Gebiet auch auf 75°.

<sup>1)</sup> Aus dem Russischen übersetzt von E. RABINOWITSCH, Berlin.

<sup>2)</sup> J. MEYER u. V. STATECZNY, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **122** (1922), 1.

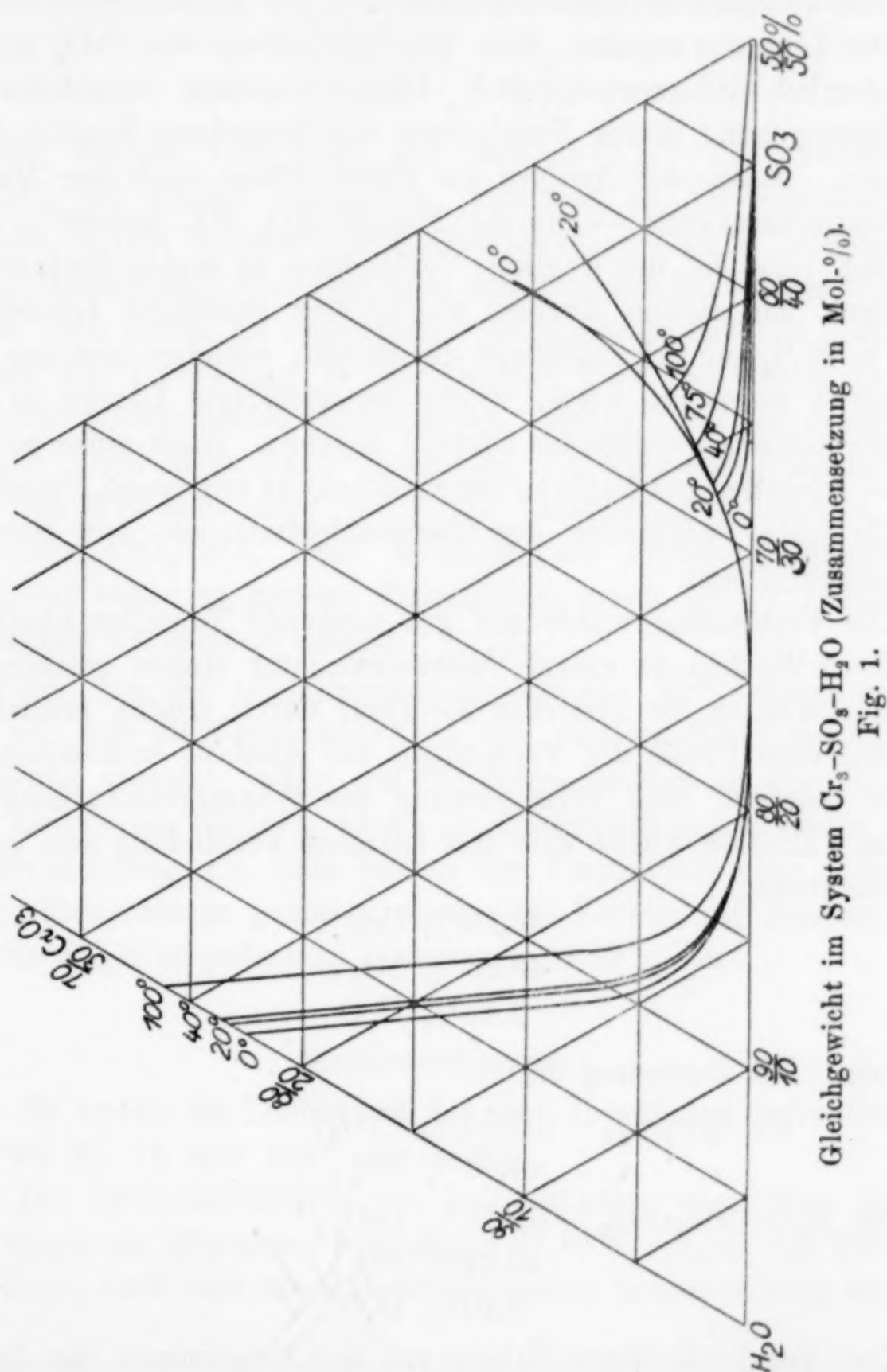
<sup>3)</sup> L. GILBERT, H. BUCKLEY u. S. MASSON, *Journ. Chem. Soc.* **121** (1922), 1936.

<sup>4)</sup> D. TARASSENKOW, Arbeiten aus dem Institut für reine chemische Reagenzien, Heft 6, 31 (1927), (russ.).

CrO <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	CrO <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O
Bei 0°.			Bei 20°.		
22,67	—	77,33	0,59	34,78	64,63
10,19	7,36	82,45	0,37	37,36	62,27
3,32	12,09	84,59	0,31	38,84	60,85
0,75	16,51	82,74	0,29	38,97	60,74
0,10	23,22	76,68	0,17	43,40	56,43
0,22	27,30	72,48	0,11	46,44	53,45
0,65	29,61	69,74	Bei 40°.		
2,46	32,41	65,13	23,57	—	76,43
3,28	33,18	63,54	10,95	7,31	81,74
10,93	35,22	53,85	3,81	12,15	84,04
1,23	30,97	67,80	1,03	16,51	82,46
0,82	31,40	67,78	0,12	22,84	77,04
0,65	32,84	66,51	0,23	26,94	72,83
0,58	33,18	66,24	1,48	31,83	66,69
0,33	35,52	64,15	3,33	34,10	62,57
0,25	36,70	63,05	3,58	34,01	62,41
0,17	40,48	59,35	3,87	34,71	61,42
0,13	43,35	56,52	4,21	34,93	60,86
0,09	44,40	55,51	6,14	36,52	57,34
Bei 20°.			1,66	32,15	66,19
23,15	—	76,85	1,33	33,14	65,53
20,57	1,87	77,56	1,02	34,25	64,73
18,93	2,68	78,39	0,62	36,81	62,57
15,72	4,41	79,87	0,32	42,28	57,40
12,73	6,00	81,27	0,29	42,83	56,88
10,55	7,38	82,07	Bei 75°.		
8,08	8,95	82,97	2,22	33,66	64,12
5,40	10,53	84,07	1,46	37,02	61,52
3,59	12,19	84,22	0,92	40,97	58,11
1,90	14,44	83,66	0,30	49,89	49,81
0,87	16,77	82,36	Bei 100°.		
0,43	18,56	81,01	26,38	—	73,62
0,22	19,88	79,90	13,38	7,13	79,49
0,12	22,49	77,39	6,98	11,20	81,80
0,10	23,64	76,26	0,64	20,08	79,28
0,14	25,73	74,13	0,31	24,01	75,68
0,24	27,43	72,33	1,67	31,86	66,47
0,41	28,92	70,67	2,47	32,59	64,94
1,83	32,57	65,60	3,45	33,79	62,76
2,59	33,58	63,83	4,97	35,13	59,90
4,48	34,91	60,61	2,74	36,44	60,82
4,65	35,07	60,28	2,30	36,83	60,87
5,54	36,02	58,44	1,57	39,30	59,13
8,48	37,89	53,63	1,30	41,90	56,80
1,44	31,73	66,83			
1,33	32,05	66,62			
0,80	33,66	65,54			
0,69	34,07	65,24			

Wie aus den experimentellen Daten zu ersehen ist, nimmt die Löslichkeit des CrO<sub>3</sub> in der wäßrigen Schwefelsäure mit der Erhöhung der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Konzentration zuerst ab, erreicht bei 70% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ein Minimum und wächst dann wieder; von einer bestimmten SO<sub>3</sub>-

Konzentration ab (bei  $0^\circ$  von 65%  $\text{SO}_3$ ) wird das System metastabil; aus der übersättigten Lösung scheidet sich im Laufe der Zeit eine Verbindung von Schwefeltrioxyd mit Chromtrioxyd,  $\text{CrO}_3\cdot\text{SO}_3$  ab, so daß eine neue feste Phase erscheint.



Gleichgewicht im System  $\text{CrO}_3\text{--SO}_3\text{--H}_2\text{O}$  (Zusammensetzung in Mol-%).

Fig. 1.

Die Löslichkeit des  $\text{CrO}_3$  ist hinter dem Minimum fast temperaturunabhängig, so daß die Löslichkeiten bei 20, 40 und  $100^\circ$  innerhalb der Meßgenauigkeiten übereinstimmen; die Löslichkeitskurven fallen hier praktisch zusammen, und nur die  $0^\circ$ -Kurve ver-

läuft ein wenig höher, entsprechend einer um ein Geringeres höheren Löslichkeit.

Die Löslichkeit der Verbindung  $\text{CrO}_3\text{SO}_3$  fällt dagegen, wie aus der Figur ersichtlich, mit Erhöhung der  $\text{SO}_3$ -Konzentration ab und wird bei Temperatursteigerung größer.

Die Literaturangaben über die Verbindung von  $\text{CrO}_3$  mit  $\text{SO}_3$  sind ziemlich widerspruchsvoll.<sup>1)</sup> Dieser Umstand veranlaßte uns, die Untersuchung dieser Verbindung mit besonderer Sorgfalt durchzuführen. Außer der Analyse der festen Phase nach der Methode von SCHREINEMAKERS — die die Formel  $\text{CrO}_3 \cdot \text{SO}_3$  lieferte — haben wir noch versucht, die fragliche Verbindung im reinen Zustand darzustellen. Zu diesem Zwecke wurde eine gesättigte Lösung von  $\text{CrO}_3$  in 90 % iger Schwefelsäure dargestellt; nachdem sich der  $\text{CrO}_3$ -Überschuß abgesetzt hatte, wurde die gesättigte Lösung in einen Zylinder mit eingeschliffenem Stopfen gegeben. Nach einer gewissen Zeit — schneller bei Reibung der Gefäßwände mit einem Glasstab — fiel die feste Verbindung des Chromanhydrids mit dem Schwefelsäureanhydrid aus.

Die Verbindung wurde auf gut saugende Tonteller übertragen und 2—3 Wochen in einem Vakuumexiccator stehen gelassen; inzwischen wurden die Tonteller 2—3mal durch frische ersetzt und jedesmal eine Probe der Verbindung zur Analyse entnommen. Es konnte jedesmal eine Verminderung des Wassergehalts festgestellt werden. Endlich wurde eine fast trockene Verbindung von der Zusammensetzung

$$\begin{aligned} &48,28\% \text{ CrO}_3, \\ &49,26\% \text{ SO}_3, \\ &2,46\% \text{ H}_2\text{O} \end{aligned}$$

erhalten. Die Rechnung ergibt:

$$\begin{aligned} &\text{für } \text{CrO}_3\text{SO}_3 && 55,54\% \text{ CrO}_3, \\ & && 44,46\% \text{ SO}_3; \\ \text{und für } \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CrO}_3 \cdot \text{SO}_3 && 50,48\% \text{ CrO}_3, \\ & && 40,42\% \text{ SO}_3, \\ & && 9,10\% \text{ H}_2\text{O}. \end{aligned}$$

Der Vergleich dieser Zahlen mit den Ergebnissen der Analyse zeigt, daß die Verbindung jedenfalls kein Hydratwasser enthält; der

<sup>1)</sup> Journ. prakt. Chem. 19 (1840), 176; BOLLEY, Ann. Chem. Pharm. 56 (1845), 113; SCHRÖTTER, Pogg. Ann. 59 (1843), 116; J. MEYER und V. STATECZNY, l. c.; L. GILBERT, H. BUCKLEY, J. MASSON, l. c.

$\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt muß vielmehr auf Rechnung der mechanisch anhaftenden Schwefelsäure gesetzt werden. 2,46 Teile  $\text{H}_2\text{O}$  binden 10,93 Teile  $\text{SO}_3$ ; wenn wir diese letzte Menge von den gefundenen 49,26 Teilen  $\text{SO}_3$  abziehen, so bleiben auf 42,28 Teile  $\text{CrO}_3$  nur 38,33 Teile  $\text{SO}_3$ ; die Zusammensetzung der reinen Verbindung wäre demnach

$$\begin{array}{l} 55,74\% \text{ CrO}_3, \\ 44,26\% \text{ SO}_3, \end{array}$$

was der Formel  $\text{CrO}_3 \cdot \text{SO}_3$  gut entspricht.<sup>1)</sup> Die Verbindung  $\text{CrO}_3 \cdot \text{SO}_3$  ist schnell zersetzlich, was man an der Farbänderung von gelb in rot erkennt. Die Zersetzung erfolgt in Anwesenheit von  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampf und zwar schon bei sehr geringer Dichte des Wasserdampfs. Wir haben die erforderliche Dampfdichte dadurch bestimmt, daß wir die Verbindung in Exsiccatoren über Schwefelsäure verschiedener Konzentration aufbewahrten. Bei  $17^\circ$  fing die Zersetzung bei 79,49% iger Säure (64,89%  $\text{SO}_3$ ) an, d. h. bei einem Wasserdampfdruck von 0,25 mm, oder bei 1,7% relativer Feuchtigkeit. Die Verbindung  $\text{CrO}_3 \cdot \text{SO}_3$  kann demnach als Wasserdampfindicator dienen, der schon so geringe Feuchtigkeitsgrade wie 1,7% relativer Feuchtigkeit anzuzeigen vermag.

Wenn wir die Gleichgewichtstabelle für  $20^\circ$  betrachten, so sehen wir, daß die Verbindung  $\text{CrO}_3 \cdot \text{SO}_3$  sich im Gleichgewicht mit der Lösung zersetzt, wenn die  $\text{SO}_3$ -Konzentration in der flüssigen Phase kleiner als 65,34% wird. In Übereinstimmung damit steht eine Beobachtung, die beim Stehen der Verbindung über Schwefelsäure in Exsiccatoren gemacht wurde: die Verbindung zersetzt sich, wenn die  $\text{SO}_3$ -Konzentration kleiner als 64,89% ist.

### Zusammenfassung.

1. Es wurde die Löslichkeit des  $\text{CrO}_3$  in wäßriger Schwefelsäure bei 0, 20, 40, 75 und  $100^\circ$  untersucht.
2. Die Löslichkeitskurve des  $\text{CrO}_3$  konnte, nach dem Durchgehen durch ein Minimum, welches bei 57,76%  $\text{SO}_3$  in der flüssigen Phase liegt, noch weit ins metastabile Gebiet hinein verfolgt werden.

<sup>1)</sup> Einmal wurde bei  $0^\circ$  in einer Lösung mit viel  $\text{SO}_3$  die Abscheidung von großen, durchsichtigen, orangefarbenen Kristallen beobachtet, die an der Luft zerflossen. Ihre Zusammensetzung war 1,84%  $\text{CrO}_3$ , 68,09%  $\text{SO}_3$ , 30,07%  $\text{H}_2\text{O}$ ; es scheint dies ein zusammengesetztes Kristallhydrat zu sein, das dem  $\text{SO}_3$ -Hydrat mit 2 Molekeln  $\text{H}_2\text{O}$  entspricht. (LANDOLT-BÖRNSTEIN, Phys.-chem. Tabellen, 1912, S. 493.)

3. Es wurde die Zusammensetzung der Verbindung von  $\text{CrO}_3$  mit  $\text{SO}_3$  erforscht und die Formel  $\text{CrO}_3 \cdot \text{SO}_3$  gefunden.

4. Das Hydrat  $\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  scheint metastabile Mischkristalle mit  $\text{CrO}_3$  zu geben.

5. Die Verbindung  $\text{CrO}_3 \cdot \text{SO}_3$  zersetzt sich bei Zimmertemperatur, mit deutlichem Farbumschlag, in einer Atmosphäre von über 1,7% relativer Feuchtigkeit; sie kann daher als Feuchtigkeitsindicator in geschlossenen Apparaten Verwendung finden.

*Moskau, Laboratorium für anorganische Chemie der Ersten Staatsuniversität.*

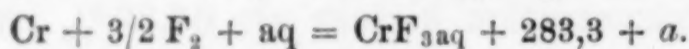
Bei der Redaktion eingegangen am 30. März 1928.

### Berichtigung.

#### Zur Thermochemie des Fluors.

Von H. v. WARTENBERG.

Herr Prof. JELLINEK machte mich freundlichst darauf aufmerksam, daß in meiner Arbeit „Thermochemie des Fluors II“<sup>1)</sup> auf S. 329 beim Cr ein Rechenfehler unterlaufen ist. Die letzte Gleichung muß lauten:



<sup>1)</sup> Z. anorg. u. allg. Chem. 151 (1926), 326.

*Danzig, Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule.*

## Germanium.

Zusammenfassung der Untersuchungen im Department of Chemistry,  
Cornell University, 1921—1927.

Von L. M. DENNIS.<sup>1)</sup>

Mit 9 Figuren im Text.

Es ist mir ein besonderes Vergnügen, der freundlichen Aufforderung von Herrn Prof. LORENZ, in dieser Zeitschrift eine Zusammenfassung der neuerdings in den Laboratorien der Cornell-University über Germanium und seine Verbindungen ausgeführten Untersuchungen zu veröffentlichen, nachzukommen; denn es ist durchaus angemessen, daß diese Arbeiten in der Sprache des Germaniumentdeckers erscheinen, nicht nur als eine bescheidene Huldigung seines Andenkens, sondern auch, weil sie die bemerkenswerte Genauigkeit der Beobachtung und der Folgerungen sowie die hervorragende experimentelle Geschicklichkeit CLEMENS WINKLERS, des Nestors der deutschen Chemie, erkennen lassen.

Mit Ausnahme des Germaniums sind die Elemente der Hauptgruppe IV des periodischen Systems, Kohlenstoff, Silicium, Zinn und Blei seit langem bekannt und sorgfältig untersucht. Ein Studium des Germaniums und seiner Verbindungen ist deswegen von besonderem Interesse, weil es nicht nur unsere Kenntnisse dieses Elementes erweitert, sondern auch weitere Gruppenbeziehungen enthüllt und dadurch neue Gesichtspunkte zur Erforschung der anderen Elemente dieser Gruppen liefern kann. Dies trifft besonders zu für die Verbindungen des zweiwertigen Siliciums, deren Existenz im Hinblick auf die jetzt bekannten Tatsachen über die Verbindungen des zweiwertigen Germaniums kaum zweifelhaft sein dürfte.

### Material.

Zwischen den Jahren 1886/87, in denen die beiden Mitteilungen von WINKLER erschienen, und dem Jahre 1916 wurden in der Erforschung des Germaniums und seiner Verbindungen fast keine

<sup>1)</sup> Aus dem englischen Manuskript ins Deutsche übertragen von I. KOPPEL.  
Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 174.

Fortschritte gemacht, weil es unmöglich war, erhebliche Mengen dieses Elementes zu erhalten. Im Jahre 1916 berichtete BUCHANAN<sup>1)</sup>, daß gewisse Rückstände, die sich beim Verschmelzen von amerikanischen Zinkerzen ergaben, mehr als 0,25% Germaniumdioxyd enthielten. Eine große Menge dieses Materiales ist uns in entgegenkommender Weise von der New Jersey Zinc Company überlassen worden und aus diesem Material wurden bisher etwa 6 kg Germaniumdioxyd ausgezogen.

#### Aufarbeitung des Materials.

Keine der verschiedenen Methoden, die WINKLER für die Herstellung von Germanium aus Argyrodit verwendet hatte, war geeignet, um dies Element aus dem germaniumhaltigen Zinkoxyd zu gewinnen, weil in diesem die Nebenbestandteile ganz anderer Art sind als im Argyrodit. Zinkoxyd ist natürlich in vorwiegendem Maße vorhanden und außerdem finden sich erhebliche Mengen von Blei, Arsen und Cadmium neben Spuren von anderen Elementen, wie Indium, Zinn und Antimon.

Wenn man das rohe Zinkoxyd mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure behandelt, lösen sich alle Nebenbestandteile auf mit Ausnahme von etwas Bleichlorid. Wenn diese saure Lösung zum Sieden erhitzt wird, so gehen  $\text{GeCl}_4$  und  $\text{AsCl}_3$  in das Destillat, selbst wenn Arsen in fünfwertiger Form vorhanden ist.<sup>2)</sup>

Wenn man während der Destillation durch die Lösung Chlor leitet, so wird die Bildung der niedrigen Chloride von Arsen verhindert und nur Germaniumtetrachlorid geht über.

Bei dem von uns zuerst benutzten Verfahren (I)<sup>3)</sup> wurde die Lösung von Zinkoxyd in Chlorwasserstoffsäure ohne Einleiten von Chlor destilliert. Die folgende Trennung des Arsens von Germanium erwies sich aber als so zeitraubend, daß man bei allen späteren Arbeiten die Destillation unter Einleiten von Chlor benutzte.

Das Destillat wird aufgefangen in einem Kolben mit kaltem Wasser, das das  $\text{GeCl}_4$  unter Bildung von  $\text{GeO}_2$  hydrolysiert, welches sich zum Teil als festes hydratisches Dioxyd ausscheidet und zum Teil in Lösung geht. Bei der ersten Entwicklung des Verfahrens wurde das Germanium als  $\text{GeS}_2$  aus dieser verdünnten Lösung zum Zweck einer Konzentration gefällt. Bei dem verbesserten Verfahren, das JOHNSON (V und weitere, bisher nicht veröffentlichte Versuche)

<sup>1)</sup> BUCHANAN, *Journ. Ind. Eng. Chem.* 8 (1916), 585; 9 (1917), 661.

<sup>2)</sup> USHER u. TRAVERS, *Journ. chem. Soc.* 87 (1905), 1370.

<sup>3)</sup> Die römischen Ziffern beziehen sich auf das Verzeichnis am Schlusse.

entwickelt hat, wird eine Fraktionierungssäule für die Destillation von  $\text{GeCl}_4$  benutzt; das feste  $\text{GeO}_2$ , welches sich aus dem Destillat abscheidet, wird durch Filtration entfernt und das in Lösung gebliebene nochmals destilliert. Dies Verfahren zieht alles Germanium aus dem Zinkoxyd aus, denn es hat sich gezeigt, daß bei einer Reihe von Destillationen, wo man das im Destillat gelöste  $\text{GeO}_2$  jeweilig in den Kolben mit frischem Zinkoxyd zurückbrachte, die Ausbeute an festem  $\text{GeO}_2$  in den aufeinanderfolgenden Destillaten praktisch konstant war. Bogenspektrogramme von Prof. PAPISH (II) haben gezeigt, daß das auf diese Weise hergestellte  $\text{GeO}_2$  sehr rein ist und daß Arsen, welches sich am schwierigsten von allen Elementen bei diesem Verfahren vom Germanium trennen läßt, nur in einem Betrage von 1 : 200 000 oder weniger vorhanden ist.

#### **Auffindung und Bestimmung von Germanium durch Bogenspektographie (XXV).**

Das Emissionsspektrum von Germanium enthält eine Zahl von Restlinien, die wie bei allen Metallen und bei einigen Nichtmetallen im optischen Spektralgebiet liegen. Diese Linien eignen sich ausgezeichnet für die Auffindung kleiner Mengen von Germanium und — in Verbindung mit einigen der weniger persistenten Linien — können sie zur quantitativen Bestimmung dieses Elementes Verwendung finden. Zur Anregung des Spektrums diente ein Bogen von etwa  $\frac{1}{2}$  Kilowatt zwischen zwei Elektroden von reinem Graphit. Die Spektrogramme wurden hergestellt mit einem Quarzspektrographen von HILGER nach Art der LITTROW-Autokollimator-Type, wobei man orthophotographische Platten von EASTMAN mit doppelter Schicht benutzte. Man brachte 1,4408 g reines Germaniumdioxyd in Wasser, löste es in möglichst wenig Kaliumhydroxyd und verdünnte auf 100  $\text{cm}^3$ , so daß man eine Lösung erhielt, die das Äquivalent von 1 g Germanium in 100  $\text{cm}^3$  enthielt. Von dieser Ausgangslösung wurden weitere Lösungen mit 0,1, 0,01, 0,001, 0,0001 und 0,00001 g Germanium auf 100  $\text{cm}^3$  hergestellt. Man ließ die Bogenentladung zwischen den Graphit-elektroden einige Augenblicke übergehen, unterbrach sie dann, um die Elektroden etwas abzukühlen und brachte, während die Elektroden noch warm waren, eine kleine, bestimmte Menge jeder Lösung auf die untere Elektrode. Diese Mengen betrugen  $\frac{1}{10}$   $\text{cm}^3$  der Lösung; sie flossen aus einer kalibrierten Capillarpipette aus, die im ganzen 0,12  $\text{cm}^3$  faßte und in fünfzigstel Kubikzentimeter eingeteilt war.

Für jede Konzentration wurden besondere Elektroden und eine besondere Platte verwendet, so daß ein Spektrogramm des reinen Bogens und vier Spektrogramme mit germaniumhaltigem Material auf einer Platte vereinigt wurden. Die auf die untere Elektrode aufgebrachten Mengen betrugen 1, 0,1, 0,01, 0,001 und 0,0001 mg Germanium. Die bei den verschiedenen Konzentrationen beobachteten Spektrallinien finden sich in der folgenden Aufstellung. Es bedeutet hier *v*, daß die Linie sichtbar, und *f*, daß sie schwach sichtbar ist. Die Abnahme der Intensität wird hervorgerufen durch die Abnahme der Materialmenge in der Erregungszone. Die Untersuchung beschränkte sich auf das Spektralgebiet zwischen  $\lambda$  4862 und  $\lambda$  2198 Å.

Spektrallinien bei verschiedenen Konzentrationen.

$\lambda$	1 mg	0,1 mg	0,01 mg	0,001 mg	0,0001 mg	$\lambda$	1 mg	0,1 mg	0,01 mg	0,001 mg
4685,9	<i>f</i>					2644,2	<i>v</i>	<i>v</i>		
4226,6 <sup>1)</sup>	<i>v</i>	<i>v</i>	<i>v</i>	<i>v</i>	<i>v</i>	2592,5	<i>v</i>	<i>v</i>	<i>v</i>	<i>v</i>
3269,5	<i>v</i>	<i>v</i>	<i>v</i>	<i>f</i>		2589,2	<i>v</i>	<i>f</i>		
3124,8	<i>v</i>	<i>v</i>				2556,3	<i>v</i>			
3067,0	<i>v</i>	<i>v</i>				2533,2	<i>v</i>	<i>v</i>		
3039,1	<i>v</i>	<i>v</i>	<i>v</i>	<i>v</i>	<i>v</i>	2498,0	<i>v</i>	<i>v</i>		
2829,0	<i>v</i>	<i>f</i>	<i>f</i>			2436,4	<i>v</i>			
2793,9	<i>v</i>					2417,4	<i>v</i>	<i>v</i>	<i>v</i>	<i>f</i>
2754,6	<i>v</i>	<i>v</i>	<i>v</i>	<i>v</i>		2397,9	<i>f</i>			
2740,4	<i>v</i>	<i>v</i>				2394,1	<i>f</i>	<i>f</i>		
2709,6	<i>v</i>	<i>v</i>	<i>v</i>	<i>v</i>		2359,2	<i>v</i>	<i>v</i>	<i>f</i>	
2691,3	<i>v</i>	<i>v</i>				2338,6	<i>f</i>	<i>f</i>		
2651,6	<i>v</i>	<i>v</i>	<i>v</i>	<i>v</i>	<i>f</i>	2327,9	<i>f</i>			
2651,1	<i>v</i>	<i>v</i>	<i>v</i>	<i>v</i>	<i>v</i>	2314,2	<i>v</i>	<i>f</i>		
						2198,7	<i>v</i>	<i>f</i>		

<sup>1)</sup> Wegen der geringen Dispersion des Prismen-Spektrographen in diesem Gebiet ist  $\lambda$  4226,6 von Ge nicht zu unterscheiden von  $\lambda$  4226,7, einer persistenten Ca-Linie.

Wenn Germanium in irgendeiner Form in Mengen von mehr als 1 mg der Bogenentladung unterworfen wird, so erscheinen neben den oben verzeichneten Linien noch  $\lambda$  2389,5,  $\lambda$  2379,1,  $\lambda$  2256,0 und  $\lambda$  2246,4. Man sieht aus der Tabelle, daß man  $\lambda$  3269,5,  $\lambda$  2754,6,  $\lambda$  2709,6 u.  $\lambda$  2417,4 noch erkennt, wenn 0,001 mg Germanium in den Bogen eingeführt wird, während  $\lambda$  3039,1,  $\lambda$  2651,6 und  $\lambda$  2651,1 noch bestehen bleiben, wenn man ein Zehntel dieser Menge benutzt.

Unter Verwendung dieses Verfahrens hat Prof. PAPISH gefunden, daß Germanium in einer Anzahl von Zinnmineralien vorhanden ist, und daß einige Proben von Enargit Germaniummengen enthalten, die erwarten lassen, daß die Abfälle beim Verschmelzen dieses Erzes auf Kupfer eine brauchbare Quelle für Germanium liefern könnten.

**Bestimmung von Germanium.**

Germanium kann genau bestimmt werden durch Fällung als  $\text{GeS}_2$ , Oxydation des Niederschlages und Wägung des entstehenden  $\text{GeO}_2$  (X).

Germaniumdisulfid ist etwas löslich in Wasser, es wird aber quantitativ gefällt durch Schwefelwasserstoff aus einer Lösung, die in bezug auf  $\text{HCl}$  oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  6-n ist. Das  $\text{GeS}_2$ , welches sich nach der Fällung am Einleitungsrohr befindet, wird in wenig verdünntem Ammoniak gelöst und diese Lösung in die Fällungsflasche gegeben, welche man dicht verschlossen 24—48 Stunden stehen läßt. Gleich nach der Fällung befindet sich das  $\text{GeS}_2$  in sehr fein verteilter Form, es ballt sich aber beim Stehen zusammen, so daß die darüber bleibende Flüssigkeit klar ist. Die Ergebnisse sind gleichmäßig genau nach 24 oder 48 Stunden. Die Filtration geht aber nach längerem Stehen schneller vor sich.

Man sammelt das  $\text{GeS}_2$  auf einem kleinen Filter und wäscht es mit 6-n- $\text{H}_2\text{SO}_4$ , welche mit  $\text{H}_2\text{S}$  gesättigt ist. Man löst den Niederschlag auf dem Filter durch mehrere kleine Mengen von Ammoniak und wäscht dann mit Wasser. Diese Lösung bringt man in eine gewogene Platinschale und oxydiert sie in der Kälte durch Zusatz von 3%igem  $\text{H}_2\text{O}_2$ , welches keine nicht flüchtigen Verunreinigungen enthält. Die Lösung wird dann bei Temperaturen unterhalb  $105^\circ$  trocken gedampft, der Rückstand mit wenigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure angefeuchtet und die Schale vorsichtig mit einer Bunsenflamme erhitzt, bis alle freie Schwefelsäure und alles Ammoniumsulfat entfernt sind. Der Rückstand von  $\text{GeO}_2$  wird bei  $950^\circ$  bis zu konstantem Gewicht geglüht.

**Metallisches Germanium.**

Die Herstellung von metallischem Germanium aus Germaniumdioxyd kann erfolgen: A. durch Reduktion mit Wasserstoff, B. durch Reduktion mit Aluminium, C. durch Elektrolyse, D. durch Reduktion mit Kohle.

**A. Reduktion mit Wasserstoff.**

Germaniumdioxyd wird vollständig zu metallischem Germanium reduziert, wenn man kleine Mengen in Wasserstoff auf  $500\text{—}540^\circ$  erhitzt (VI, S. 2035). Es findet kein Gewichtsverlust statt, wenn das fein verteilte schwarze Produkt weiter auf  $900^\circ$  erhitzt wird. Wenn man dagegen größere Mengen des Dioxys, etwa 10—15 g,

in Schiffchen bringt und sie in Quarzrohren in Wasserstoff erhitzt, so erzielt man bei 540° selbst nach längerer Dauer keine vollständige Reduktion; zweifellos ist dies zurückzuführen auf die Beschützung des untenliegenden Dioxydes gegen die Einwirkung von Wasserstoff durch die oberen Schichten des reduzierten Metalles. Wenn man bei dieser Reduktion durch Wasserstoff die Temperatur schnell oberhalb 540° steigert, wird Germaniummonoxyd gebildet, welches sich leicht verflüchtigt. Diese Tatsache ist augenscheinlich von MÜLLER übersehen worden, als er angab<sup>1)</sup>, daß metallisches Germanium bei Temperaturen von 750° langsam, aber merklich flüchtig sei. Unsere eigenen Versuche zeigten, daß metallisches Germanium, welches vollkommen frei von Oxyden ist, bei 6stündigem Erhitzen auf 800° in Wasserstoff keinen Gewichtsverlust erleidet (VI, S. 2039). Wenn man jedoch Wasserstoff über geschmolzenes Germanium leitet, so verliert das Metall dauernd an Gewicht.

#### B. Reduktion mit Aluminium.

Die Bildungswärme von Aluminiumoxyd ist weit größer als die von Siliciumdioxyd oder Stannioxyd, woraus folgt, daß Germaniumdioxyd leicht durch Erhitzen mit Aluminiumpulver reduziert werden muß. Als man jedoch 40 g  $\text{GeO}_2$  in einem kleinen, mit Aluminiumoxyd ausgekleideten Eisentiegel auf diese Weise reduzierte, entstand eine dichte, weiße Wolke von  $\text{GeO}_2$ , das sich bei der Oxydation des verflüchtigten  $\text{GeO}$  gebildet hatte, und der Regulus von hellglänzendem Germanium, den man erhielt, wog nur 61% der berechneten Ausbeute (VI, S. 2034).

#### C. Reduktion durch Elektrolyse.

Germaniumdioxyd löst sich reichlich in geschmolzenem Kryolith oder in geschmolzenem Kaliumfluorogermanat und bei der Elektrolyse in einem Graphitgefäß mit Graphitkathode erhielt man kleine Kügelchen von Germanium. Auch hier wieder bildet sich Germanioxyd im ersten Stadium der Reduktion, welches sich bei der Temperatur des geschmolzenen Bades verflüchtigt (XX).

#### D. Reduktion durch Kohle.

Nachdem sichergestellt war, daß Germanium augenscheinlich kein Carbid bildet, wenn man das Metall mit Kohle im elektrischen Ofen erhitzt (VI, S. 2047), konnte man metallisches Germanium

<sup>1)</sup> MÜLLER, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **44** (1922), 1909.

herstellen durch Reduktion von  $\text{GeO}_2$  mit Kohle, indem man das Gemisch mit Natriumchlorid versetzte und mit einer dicken Schicht davon bedeckte (XX). Das Gemisch wurde in einem Graphittiegel in einem Induktionsofen bei einer Temperatur von etwa  $1000^\circ$  30 Minuten und bei etwa  $1300^\circ$  weitere 25 Minuten erhitzt. Etwas Germanium verflüchtigt sich als  $\text{GeO}$ ; dies konnte man aber wieder erhalten, wenn man ein senkrechtes Rohr aus Hartglas über die Öffnung in dem Graphitdeckel des Tiegels stülpte. Das entweichende  $\text{GeO}$  wird sogleich zu  $\text{GeO}_2$  oxydiert, welches sich dann an den Wänden des Rohres niederschlägt. Man erhält das Germanium nach diesem Verfahren in Form eines einzelnen glänzenden Barrens. Ein Spektrogramm von Prof. PAPISH zeigte, daß es praktisch frei war von fremden Verunreinigungen, und die Auflösung einer Probe in Wasserstoffperoxyd ließ erkennen, daß das Metall nicht mehr als 1%  $\text{GeO}_2$  enthielt. Die Ausbeute an Metall beträgt etwa 90% und den Rest von 10% kann man praktisch vollständig aus dem Glasrohr und der Schmelze zurückgewinnen. Das Verfahren ist der Reduktion mit Wasserstoff überlegen, weil man jede gewünschte Menge  $\text{GeO}_2$  schnell reduzieren kann und das Metall in massiver Form erhält. Nur die Größe des Tiegels setzt dem Verfahren eine Grenze.

#### Geschmolzenes Germanium.

Schwarzes, pulverförmiges Germanium, hergestellt durch Reduktion von  $\text{GeO}_2$  in Wasserstoff kann man in massive Form bringen durch Schmelzen unter einem geeigneten Flußmittel, welches die Luft abschließt. WINKLER benutzte Borax als Flußmittel, fand aber, daß eine beträchtliche Menge des Metalles durch den Sauerstoffgehalt des Salzes oxydiert wird und so in die Schlacke geht. Wir begegneten ähnlichen Schwierigkeiten bei Verwendung von Natriumsulfat (VI, S. 2036). PUGH und THOMAS<sup>1)</sup> benutzten trockenes Kaliumcyanid als Flußmittel und erhielten einen kristallinen Regulus des Metalles, dessen Gewicht jedoch nur 77% der berechneten Menge betrug. Die Verwendung von KCN und Holzkohle steigerte die Ausbeute auf 95,4%. Im Cornell-Laboratorium erwies sich das Schmelzen von Germanium unter trockenem NaCl als recht zufriedenstellend (VI, S. 2036). Die Schmelzen wurden durchgeführt in großen Porzellantiegeln, in die zuerst eine Schicht von reinem trockenem Natriumchlorid von etwa 15 mm Tiefe hineinkam; dann

<sup>1)</sup> PUGH u. THOMAS, *Journ. chem. Soc.* 125 (1924), 816.

folgte ein Gemisch gleicher Teile von Germaniumpulver und Salz und schließlich eine Deckschicht von Natriumchlorid, die fast bis an das obere Ende des Tiegels reichte. Der Tiegel wird bedeckt und dann auf einen kurzen durchbohrten Zylinder von Asbestpappe gesetzt, der von drei konzentrischen Rohren von Asbestpappe umgeben ist. Ein Rohr von Asbestpappe, das durch Öffnungen in den drei senkrechten Asbestrohren hindurchgeht, erlaubt das Ablesen der Tiegeltemperatur mit einem optischen Pyrometer. Der Tiegel wird von unten mit den Flammen von zwei Gebläselampen auf mehr als  $1000^{\circ}$  während 30 Minuten erhitzt. Nach dem Abkühlen und Zerschlagen des Tiegels findet man das Germanium in Form eines einzigen schön kristallinen Königs. Anhängendes Salz wird entfernt durch heißes Wasser, welches alkalische Reaktion annimmt wegen der Gegenwart von Natriumgermanat. Dieses hat sich gebildet aus geringen Mengen Germaniumoxyd in dem gepulverten Metall und dem Flußmittel. Der Metallklumpen enthielt gewöhnlich 96% oder mehr der theoretischen Menge, wobei die Ausbeute von der Vollständigkeit der vorhergehenden Reduktion des  $\text{GeO}_2$  in Wasserstoff abhängig war. Bogenspektrogramme des geschmolzenen Metalles zeigten, daß es von sehr hoher Reinheit war.

#### Die physikalischen Eigenschaften von Germanium (VI).

Germanium, welches unter Natriumchlorid geschmolzen und langsam erkaltet ist, zeigt an der Oberfläche schöne Kristallisation. Barren von 100 g oder mehr lassen Kristalle von mehr als 3 cm Länge erkennen; sie sind in einigen Fällen von Oktaederflächen begrenzt und gelegentlich gekerbt oder mit kleinen Dendriten bedeckt.

Das Metall ist außerordentlich brüchig und hat eine Härte von etwa 6,5. Die Dichte dieses kristallisierten Germaniums wurde von Dr. ALBERT W. HULL nach Untersuchung mit Röntgenstrahlen zu 5,86 bestimmt. Spätere Messungen in diesem Laboratorium mit dem Pyknometer ergaben 5,35.

Schmelzpunkt. WINKLER gab an, daß der Schmelzpunkt von Germanium dem des Silbers benachbart ist, aber wahrscheinlich etwas tiefer liegt. W. BILTZ<sup>1)</sup>, welcher mit ganz kleinen Mengen des Metalles arbeitete, fand, daß der Schmelzpunkt in Wasserstoff bei  $958^{\circ} \pm 5^{\circ}$  liegt, daß er aber bei Gegenwart von  $\text{GeO}_2$  im Metall bis auf  $916^{\circ} \pm 5^{\circ}$  erniedrigt werden kann.

<sup>1)</sup> W. BILTZ, *Z. anorg. Chem.* **72** (1911), 318.

Um  $\text{GeO}_2$  aus dem unter Salz geschmolzenen Metall zu entfernen, ließen wir es etwa 30mal in einer Atmosphäre von Wasserstoff schmelzen und erstarren. Der Schmelzpunkt wurde mit einem Thermoelement Platin/Platin-Rhodium bestimmt, wobei man die Abkühlungslinie aufzeichnete. Da das  $\text{GeO}_2$  allmählich entfernt wurde, stieg der Schmelzpunkt stetig an, bis ein konstanter Wert von  $958,5^\circ$  erreicht war (VI, S. 2039).

Elektrischer Widerstand und thermoelektrische Kraft. Diese Bestimmungen (VI, S. 2041) wurden ausgeführt von Prof. C. C. BIDWELL vom Department of Physics, Cornell University. Seine Ergebnisse sind in Fig. 1 dargestellt.

Das Spratzen von Germanium (VI, S. 2039). Wenn Germanium geschmolzen und dann schnell abgekühlt wird, so ist das „Spratzen“ des Metalles, wie schon WINKLER und BILTZ bemerkten, sehr ausgesprochen. Unsere Versuche zeigen, daß dieses Spratzen nicht, wie beim Silber, auf die Abgabe eines absorbierten Gases zurückzuführen ist, sondern eher auf eine Volumenzunahme des Metalles, wenn es aus dem geschmolzenen Zustand kristallisiert. Wenn die Schmelze langsam gekühlt wird, so ist das Spratzen viel geringer und die Oberfläche zeigt eine schönere Kristallstruktur als bei schnellem Kühlen.

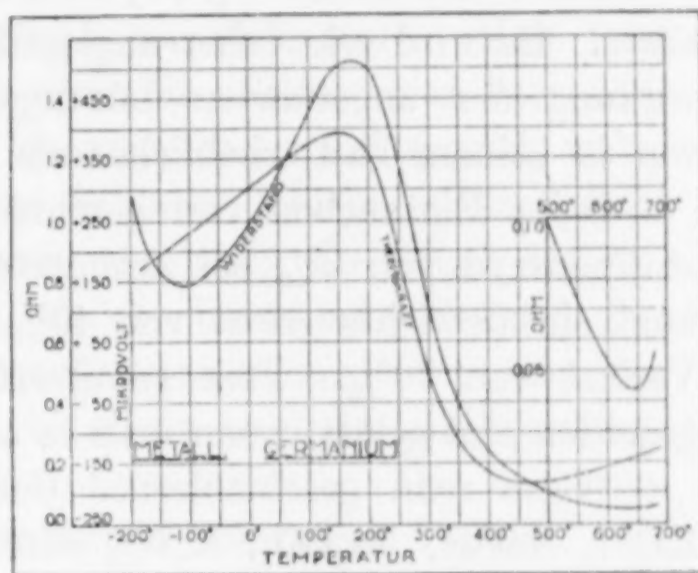


Fig. 1.

Wenn man Germanium in kleine Barren formen will, so kann man das in der folgenden Weise ausführen: Man füllt ein Porzellanschiffchen mit einer Paste aus Aluminiumoxyd und etwas Wasser, preßt in diese ein Stück Holz von der Größe und der Form des gewünschten Barrens ein, trocknet das Ganze und entfernt dann das Holz. Die so gebildete Mulde wird mit gepulvertem, kristallisiertem Germanium gefüllt, welches man dann in Stickstoff schmilzt (VI, S. 2042).

Chemisches Verhalten von Germanium (VI, S. 2044). Wenn Germanium in Sauerstoff erhitzt wird, so beginnt die Oxydation etwas oberhalb  $700^\circ$ , scheint aber bei dieser Temperatur

nicht vollständig zu sein. Bei höherer Temperatur verflüchtigt sich das zuerst bei der Oxydation gebildete  $\text{GeO}$ .

Beim Erhitzen in  $\text{H}_2\text{S}$  wird Germanium bis  $200^\circ$  nicht angegriffen, aber bei Temperaturen in der Nähe der Dissoziations-temperatur von  $\text{H}_2\text{S}$  wird  $\text{GeS}_2$  mit einigen kleinen schwarzen Kristallen von  $\text{GeS}$  gebildet.

Beim Erhitzen in  $\text{SO}_2$  bildet Germanium  $\text{GeS}_2$  und  $\text{GeO}_2$ . Geschmolzenes Germanium wird nicht merklich angegriffen durch Eintauchen (während einer Woche) in 50%  $\text{NaOH}$ , konzentrierte  $\text{HCl}$ , verdünnte  $\text{HCl}$  (1 : 1) verdünnte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 1). Es wird wenig angegriffen durch 10%ige  $\text{NaOH}$  und oberflächlich oxydiert durch verdünnte Salpetersäure (1 : 1) nicht aber durch konzentrierte Salpetersäure. Es wird schwächer angegriffen durch  $\text{HF}$  (19-n.). Die Einwirkung der angeführten Lösungen bei  $90^\circ$  während 8 Stunden war in keinem Fall erheblicher als bei Zimmertemperatur.

Beim Eintauchen von geschmolzenem Germanium in Wasserstoffperoxyd von 3% bei Zimmertemperatur während einer Woche fand ein Gewichtsverlust von 40% statt, in 8 Stunden bei  $90^\circ$  ein Verlust von 70%. Fein gepulvertes Germanium wird heftig angegriffen und gelöst, wenn man es auf  $100^\circ$  in  $\text{H}_2\text{O}_2$  von 3% erhitzt.

Wenn man geschmolzenes Germanium in eine Schmelze von  $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$  oder  $\text{Na}_2\text{O}_2$  eintropfen läßt, wird es heftig angegriffen unter Bildung eines wasserlöslichen Produktes. Es wird nur langsam angegriffen durch geschmolzenes  $\text{KHSO}_4$  oder  $\text{KClO}_3$ . Geschmolzenes  $\text{KCN}$  ist ohne Wirkung.

### Die Oxyde von Germanium.<sup>1)</sup>

**Germaniummonoxyd,  $\text{GeO}$ .** WINKLER gibt an, daß er wasserhaltiges Germaniummonoxyd durch Erhitzen eines Gemisches von gepulvertem Germanium und Germaniumdioxyd unter Boraxglas und Ausziehen der Masse mit Wasser erhalten habe. Das Produkt war ein gelbrotes Pulver. W. BILTZ<sup>2)</sup> wiederholte diesen Versuch und fand, daß beim Erhitzen eines Gemisches von  $\text{GeO}_2$  und Metallpulver auf  $1000^\circ$  während 20 Minuten  $\text{GeO}$  sich verflüchtigte, aber in so geringer Menge, daß er die Bildung dieses Stoffes auf den vom  $\text{GeO}_2$  adsorbierten Sauerstoff der Luft schob.

<sup>1)</sup> Die meisten der folgenden Angaben über die Oxyde des Germaniums stammen aus den zum Teil noch unveröffentlichten Untersuchungen von Dr. A. W. LAUBENGAYER.

<sup>2)</sup> W. BILTZ, *Z. anorg. Chem.* **72** (1911), 316.

Er fügt hinzu: „Germaniumoxyd scheint also unter den Versuchsbedingungen durch Germanium nicht reduzierbar zu sein.“ Eine vorläufige, noch nicht veröffentlichte Untersuchung über die Herstellung von  $\text{GeO}$  ist von Dr. LAUBENGAYER ausgeführt worden. Er findet, daß man  $\text{GeO}$  als schwarzes Sublimat erhält beim Erhitzen von  $\text{GeO}_2$  in  $\text{CO}$ , wobei die Reaktion bei etwa  $785^\circ$  beginnt und schneller bei  $900^\circ$  fortschreitet.  $\text{GeO}_2$  kann auch durch Kohle in einem Stickstoffstrom reduziert werden, wobei die Reaktion bei derselben Temperatur stattfindet wie mit  $\text{CO}$ . Eine schnellere Bildung und eine bessere Ausbeute an  $\text{GeO}$  wurde erhalten durch Erhitzen eines Gemisches von  $\text{GeO}_2$  und  $\text{Ge}$  in einem Stickstoffstrom. Das Sublimat von  $\text{GeO}$  erschien bei  $750^\circ$  und eine ziemlich schnelle Bildung des Produktes fand bei  $850^\circ$  statt. Man fand jedoch, daß bei  $850^\circ$  das basische  $\text{GeO}$  die Glasur eines Porzellanschiffchens und die Wände eines Quarzrohres schnell angriff, wobei sich in beiden Fällen eine schwarze Schlacke bildete. Dies spricht zweifellos dafür, daß bei dem Versuch von BILTZ die Menge des verflüchtigten  $\text{GeO}$  viel kleiner war, als die berechnete Menge. Der Angriff des  $\text{GeO}$  auf das Gefäß wurde vermieden, indem man das Gemisch von Metall und Dioxyd in einem unglasierten Porzellanschiff unterbrachte und in Porzellanrohren erhitze. Das  $\text{GeO}$  verflüchtigte sich in Form eines sehr feinen schwarzen Pulvers. Es wird schnell durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu  $\text{GeO}_2$  oxydiert und reduziert  $\text{KMnO}_4$ . Wenn es in Wasser aufgeschlämmt wird, geht es langsam in  $\text{GeO}_2$  über. Die Untersuchung dieses Stoffes wird fortgesetzt.

**Germaniumdioxyd,  $\text{GeO}_2$ .** Germaniumdioxyd kann leicht hergestellt werden durch Hydrolyse von  $\text{GeCl}_4$ , wobei sich wasserhaltiges  $\text{GeO}_2$  als feinverteilter, weißer fester Stoff abscheidet. Es ist nur wenig löslich in Wasser, bei  $30^\circ$  etwa 4:1000; die Löslichkeit steigt mit der Temperatur. Zur völligen Entwässerung ist Erhitzung auf  $950^\circ$  erforderlich (VI, S.2033). Bei dieser Temperatur findet eine Verflüchtigung von  $\text{GeO}_2$  nicht statt, dagegen verdampft es langsam oberhalb  $1250^\circ$ . Entwässertes  $\text{GeO}_2$  ist nicht hygroskopisch.

Germaniumdioxyd, das man durch Hydrolyse von  $\text{GeCl}_4$  erhalten und nicht über  $100^\circ$  erhitzt hat, besitzt die Form von kleinen weißen, isotropen Körnchen mit einem  $n_D$ -Wert von 1,650 (XVII). Wenn die Hydrolyse sehr langsam stattfindet, bilden sich stäbchen- und nadelähnliche Aggregate. Konzentrierte  $\text{HCl}$  greift  $\text{GeO}_2$  in der Kälte heftig an und es bildet sich eine zweite Flüssigkeitsschicht

von  $\text{GeCl}_4$  unter der Säure. Das Oxyd löst sich schnell in  $\text{NaOH}$  unter Bildung von löslichem Germanat.

Der Schmelzpunkt von  $\text{GeO}_2$  ist schwierig festzustellen, weil es auf der Abkühlungslinie keinen Halt für den Schmelzpunkt zeigt; in dieser Beziehung ist es dem  $\text{SiO}_2$  ähnlich; nach dem Verfahren von SHEPHERD und RANKIN<sup>1)</sup> wurden kleine Mengen von  $\text{GeO}_2$  in Platinfolie eingeschlagen und bei einer konstanten Temperatur gehalten, bis das Gleichgewicht erreicht war. Die Probe wurde dann abgeschreckt, indem man sie aus dem senkrechten Rohr des elektrischen Ofens herausfallen und schnell an der Luft erkalten ließ. Nach diesem Verfahren ergab sich für  $\text{GeO}_2$  ein Schmelzpunkt von  $1107^\circ \pm 2^\circ$  (XVII).

**Geschmolzenes Germaniumdioxyd (XVII).** Wenn man Germaniumdioxyd über seinen Schmelzpunkt erhitzt, schmilzt es zu einer sehr zähen Masse; erhöht man die Temperatur, so wächst allmählich die Fluidität, bis bei  $1400^\circ$  die Substanz ganz beweglich ist und Luftblasen reichlich entweichen. Hält man die Schmelze eine halbe Stunde zwischen  $1400^\circ$  und  $1470^\circ$  unter häufigem Umrühren mit einem Platinstab, so entsteht ein klares, farbloses Glas, das dasselbe Aussehen hat wie geschmolzener Quarz. Bei den Versuchen zur Herstellung von geschmolzenem Germaniumdioxyd erhitzen wir es zuerst in Tiegeln über eine Gasflamme. Es fand Reduktion von  $\text{GeO}_2$  statt und man erhielt ein schwarzes Produkt. Nach vielen Versuchen verließ man die Erhitzung mit Gas und benutzte einen Hochfrequenz-Induktionsofen nach AJAX-NORTHRUP. Glasierte Porzellantiegel konnten wegen der Einwirkung von  $\text{GeO}_2$  auf die Glasur nicht verwendet werden. Graphittiegel reduzierten das Dioxyd. Die Verwendung eines Graphitrohres als Widerstand mit einem eingeschobenen Tiegel von Alundum oder unglasiertem Porzellan gab keine ganz zufriedenstellenden Resultate, weil geringe Reduktion eintrat durch das Kohlenoxyd, welches sich bei der Einwirkung von Sauerstoff auf den Graphitwiderstand bildete. Wolfram, Molybdän und Tantal sind als Heizwiderstände nicht geeignet, weil sie sich oxydieren, wenn man sie in Luft auf hohe Temperatur erhitzt. Ein Eisenrohr schmolz, bevor die zur Erzeugung eines homogenen Produktes erforderliche Temperatur erreicht war. Man nahm deswegen schließlich Platin als Widerstand und verwendete es in Form von schwerem Platinblech von gleichförmiger Dicke, indem man einen Zylinder des Metalles in einen Tiegel aus Alundum oder

<sup>1)</sup> SHEPHERD u. RANKIN, *Amer. Journ. Science* 28 (1909), 293.

unglasiertem Porzellan brachte und den Platinzylinder dann mit dem zu schmelzenden  $\text{GeO}_2$  füllte. Das Oxyd verflüssigte sich etwa bei  $1100^\circ$ , ist aber bei dieser Temperatur noch ganz zähe. Bei  $1350^\circ$  entweichen langsam Luftblasen und das Oxyd beginnt sich zu verflüchtigen. Es wurde etwa 20 Minuten bei  $1400\text{--}1450^\circ$  gehalten und dabei häufig mit einem Platinstab umgerührt. Dann steigerte man die Temperatur auf etwa  $1470^\circ$  während 5 Minuten und ließ die Masse abkühlen.

Ein auf diese Weise geschmolzenes Germaniumdioxyd ist farblos und durchsichtig, frei von Luftblasen und zeigt nur wenige Streifen. Es bricht eben und die Stücke sind glänzend und funkelnd.

Brechungsvermögen. Germaniumdioxyd, hergestellt durch Hydrolyse von  $\text{GeCl}_4$ , zeigt einen Brechungsindex für Natriumlicht von  $n_D = 1,650$ . Geschmolzenes Germaniumdioxyd hat  $n_D = 1,607$ ,  $n_C = 1,603$ ,  $n_F = 1,617$ . Das Brechungsvermögen des geschmolzenen Germaniumdioxyses ist demnach beträchtlich höher als das des geschmolzenen Siliciumdioxyses. Für Natriumlicht liegt der Brechungsindex etwa 10% höher als der von Quarzglas.

Tabelle 1.

$A$  = Geschmolzenes Germaniumdioxyd;  $B$  = Geschmolzenes Siliciumdioxyd.

	$n_D$	Teildispersion		Mittl. Dispersion $n_F - n_C$	Verhältnis der Teildispersionen		Effektive Brechung $v = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C}$
		$n_D - n_C$	$n_F - n_D$		$\frac{n_D - n_C}{n_F - n_C}$	$\frac{n_F - n_D}{n_F - n_C}$	
$A$	1,60696	0,00392	0,01066	0,01458	0,269	0,731	41,6
$B$	1,45848	0,002062	0,004688	0,006750	0,305	0,695	67,9

Dispersion. Die Werte für die Dispersion (Tab. 1) wurden berechnet aus den soeben angeführten Brechungswerten und man sieht, daß das Dispersionsvermögen von geschmolzenem Germaniumdioxyd erheblich höher ist als das von geschmolzenem Siliciumdioxyd; die „mittlere Dispersion“ ist mehr als zweimal so groß. Die Verhältnisse der Teildispersionen der beiden Stoffe liegen ganz nahe beieinander. Sie ziehen demnach das Spektrum relativ in derselben Weise auseinander und könnten wahrscheinlich zusammen in achromatischen Kombinationen verwandt werden.

Lichtdurchlässigkeit. Geschmolzenes  $\text{GeO}_2$  zeigt im sichtbaren Teil des Spektrums nur geringe Absorption; die Durchlässigkeit im Ultraviolett ergibt sich aus der folgenden Tabelle:

Tabelle 2.

Wellenlänge in $\mu$	Durchlässigkeit %
0,3780	63,0
0,3650	39,8
0,3550	25,1
0,3480	15,9
0,3420	10,0
0,3390	6,3
0,3350	4,0

Wenn man diese Zahlen graphisch darstellt, so zeigt die Extrapolation daß geschmolzenes  $\text{GeO}_2$  für Licht mit Wellenlängen unter 0,3250 undurchsichtig ist. Im infraroten Teil zeigt  $\text{GeO}_2$  keine Absorptionsbanden zwischen 0,8  $\mu$  und 1,7  $\mu$ .

Dichte. Die Bestimmung mit einem Pyknometer unter Benutzung von Toluol (wegen der Löslichkeit von  $\text{GeO}_2$  in Wasser) gab bei 20° 3,6377. Dieser Wert ist fast 65% höher als für geschmolzene Kieselsäure, die eine Dichte von 2,213 besitzt.

Härte. Die Härte von geschmolzenem  $\text{GeO}_2$  liegt etwas unter 5, da es etwas weicher ist als Apatit. Geschmolzenes Siliciumdioxid hat eine Härte von 7.

Ausdehnung. Der mittlere Ausdehnungskoeffizient von Germaniumdioxid ist etwa  $7,7 \cdot 10^{-6}$  für die ersten 400° C.

Haltbarkeit. Wenn Stücke von geschmolzenem  $\text{GeO}_2$  geschliffen und poliert werden, behält die Fläche ihren Glanz mehrere Monate in trockener Atmosphäre; an der Luft verliert die Probe allmählich ihren Glanz.

Ein Vergleich der Eigenschaften des durch Hydrolyse hergestellten  $\text{GeO}_2$  mit dem geschmolzenen  $\text{GeO}_2$  findet sich in der folgenden Aufstellung:

	Durch Hydrolyse dargestellt	Geschmolzen
$n_D$ . . . . .	1,650 (geglüht bei 1000° 5 Stdn.)	1,6069
Dichte (bestimmt in Toluol) . .	3,863	3,6377
Verhalten im polarisierten Licht	isotrop	isotrop
Löslichkeit in $\text{H}_2\text{O}$ 30° . . . .	0,0042 g/cm <sup>3</sup>	0,005184 g/cm <sup>3</sup>

Beide Formen sind löslich in HCl und NaOH.

### Einige Germaniumgläser (XI, XVII).

Nur drei saure Oxyde hat man bisher als primäre Bestandteile von Gläsern benutzt, nämlich Kieselsäure, Phosphorsäure und Borsäure. Ein vorläufiger Versuch im Jahre 1924 zeigte, daß ein glän-

zendes und durchsichtiges „Flintglas“, in dem  $\text{SiO}_2$  durch  $\text{GeO}_2$  ersetzt ist, leicht herzustellen war. Es wurden dann systematische Studien einiger dieser Germaniumgläser aufgenommen (XVII).

Wegen der Seltenheit von  $\text{GeO}_2$  konnten nur kleine Mengen von jedem Glas hergestellt werden, und zwar jeweilig nur etwa 50 g. Die Proben wurden in kleinen Regeneratorgasöfen (HEMPEL'sche Form) geschmolzen, wobei man mit einem Meker-Gebläsebrenner erhitze, der leicht eine Temperatur von  $1400^\circ$  ergab. Platintiegel konnten für diesen Zweck als Gefäße nicht verwendet werden, weil eine geringfügige Reduktion von  $\text{GeO}_2$  durch die Gase der Flamme zur Bildung einer Germanium-Platinlegierung führte. Die schließlich zur Anwendung kommenden Gefäße waren dichte unglasierte Porzellantiegel, die für uns besonders von der Coors Porcelain Company hergestellt waren. Während des Schmelzens im Ofen wurde das Gemisch von Zeit zu Zeit mit einem Platinstab umgerührt. Die Tiegel wurden dann in einen elektrischen Muffelofen gebracht, um die Probe zu tempern. Dieser Ofen war mit einem registrierenden Pyrometer ausgestattet und die Geschwindigkeit des Kühlens wurde reguliert mit Hilfe eines Widerstandes. Das Tempern wurde nach dem von ADAMS und WILLIAMSON<sup>1)</sup> angegebenen Verfahren ausgeführt. Das Glas wurde zuerst schnell auf die Anlaßtemperatur gebracht, dann dort einige Zeit gehalten und hierauf mit zunehmender Geschwindigkeit gekühlt. Die Zusammensetzungen und Formeln der verschiedenen Arten von Germaniumgläsern nebst den Angaben über die entsprechenden Kieselsäuregläser sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3.

	Leichtes Flint		Crown		Bariumcrown		Borocrown	
	Ge Nr. 28 %	Si 0—2460 %	Ge Nr. 29 %	Si 0—3442 %	Ge Nr. 27 %	Si 0—968 %	Ge Nr. 26 %	Si 0—2756 %
$\text{GeO}_2$	60,432		81,476		61,80		78,499	
$\text{SiO}_2$		46,879		71,77		48,323		67,850
$\text{K}_2\text{O}$	4,846	6,503			6,15	8,326	5,738	8,580
$\text{BaO}$	0,271	0,364			22,20	30,039	2,115	3,163
$\text{PbO}$	34,117	45,785						
$\text{As}_2\text{O}_3$	0,349	0,469	0,33	0,50	0,358	0,483	0,136	0,204
$\text{Na}_2\text{O}$			10,11	15,41			5,573	8,333
$\text{CaO}$			6,59	10,05				
$\text{B}_2\text{O}_3$			0,17	0,26	2,338	3,163	7,938	11,869
$\text{Sb}_2\text{O}_3$			1,32	2,01				
$\text{ZnO}$					7,14	9,665		

<sup>1)</sup> ADAMS und WILLIAMSON, *Journ. Franklin Inst.* 190 (1920), 835.

Die Brechungsindizes der Gläser sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4.

Glas		Brechungsindizes			
		$n_C$	$n_D$	$n_F$	$n_{G'}$
Germanium-Flint . . . . .	Nr. 28	1,77210	1,78001	1,79979	1,82932
Silicat-Flint . . . . .	0—2460	1,61237	1,6171	1,62918	
Germanium-Crown . . . . .	Nr. 29	1,67771	1,68252	1,69455	1,70474
Silicat-Crown . . . . .	0—3442	1,52068	1,5234	1,52971	
Germanium-Barium-Crown . . . . .	Nr. 27	1,68643	1,69077	1,70321	1,71300
Silicat-Barium-Crown . . . . .	0—968	1,56965	1,5726	1,57973	
Germanium-Boro-Crown . . . . .	Nr. 26	1,63861	1,64267	1,65289	1,66120
Silicat-Boro-Crown . . . . .	0—2756	1,51486	1,5172	1,52280	

Alle vier Germaniumgläser waren farblos und zeigten keine Absorptionsbanden im sichtbaren Teil des Spektrums.

Lichtdurchlässigkeit. (XVII, 1523.) Die Germaniumgläser sind für Licht von kurzer Wellenlänge nicht so durchlässig wie die entsprechenden Silicatgläser; dies ist zu erwarten, weil geschmolzenes Germaniumdioxid in dieser Gegend viel weniger durchlässig ist als geschmolzenes Siliciumdioxid. Die Wellenlängen, bei denen vier dieser Gläser Licht nicht mehr durchlassen, sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Tabelle 5.

Glas	Wellenlänge in $\mu$
Germanium-Boro-Crown Nr. 26.	0,322
Silicat-Boro-Crown 0—2756 . .	0,320
Germanium-Flint Nr. 28. . . .	0,365
Silicat-Flint 0—2460 . . . . .	0,347

## Dichte.

Tabelle 6.

Glas		Dichte 20°/20°		Mittel
		1. Vers.	2. Vers.	
Germanium-Flint . . . . .	Nr. 28	4,768	4,758	4,763
Silicat-Flint . . . . .	0—2460	3,607	3,608	3,607
Germanium-Crown . . . . .	Nr. 29	3,889	3,891	3,890
Silicat-Crown . . . . .	0—3442	2,522	2,524	2,523
Germanium-Barium-Crown . . . . .	Nr. 27	4,178	4,169	4,173
Silicat-Barium-Crown . . . . .	0—968	3,203	3,193	3,198
Germanium-Boro-Crown . . . . .	Nr. 26	3,716	3,713	3,714
Silicat-Boro-Crown . . . . .	0—2756	2,5355	2,536	2,536

**Härte.** Die Härte der Germaniumgläser bestimmt nach der Schleifmethode, ist etwa dieselbe wie die der entsprechenden Silicatgläser.

**Ausdehnung.** Die thermische Ausdehnung von Germanium-Flintglas und Germanium-Boro-Crownglas wurde bestimmt durch Vergleich mit Normalproben von Silicatgläsern der Corning Glass Works. Der Vergleich wurde ausgeführt in der Weise, daß man ein Stück des Standardglases und des zu prüfenden Glases nebeneinander hielt und gemeinsam bis zum Schmelzen erhitzte. Die Gläser werden dann an der Verbindungsstelle schnell zu einem langen Stäbchen ausgezogen, dessen eine Seite ein Germaniumglas ist, während die andere Seite aus Silicatglas besteht. Das Stäbchen wird straff gehalten, bis es kalt ist, und dann frei gelassen, worauf es sich gegen das Glas mit größerem Ausdehnungskoeffizient biegt. Dieser Versuch wurde mit anderen Proben der Normalgläser bekannter Ausdehnung wiederholt, bis sich der Glasfaden beim Kühlen nicht mehr bog. Sein Ausdehnungskoeffizient wurde dann als übereinstimmend betrachtet mit dem der benutzten Normalprobe:

Germanium-Flint . . . . .	Nr. 28	0,0000087
Silicat-Flint . . . . .	0—2460	0,0000067
Germanium-Boro-Crown . . . . .	Nr. 26	0,0000090
Silicat-Boro-Crown . . . . .	0—2756	0,0000079

Diese beiden Germaniumgläser werden in allen Fällen viel leichter weich als die Silicatnormalgläser. Alle untersuchten Germaniumgläser konnten in unglasierten Tiegeln durch Erhitzen über einer Bunsenflamme geschmolzen werden, während die Silicatgläser viel höhere Temperaturen erforderten. Außerdem geben die Germaniumgläser viel beweglichere Schmelzen und die Klärung findet sehr schnell statt.

**Haltbarkeit.** Die Germaniumgläser erwiesen sich als etwas löslicher, d. h. weniger dauerhaft als die entsprechenden Silicatgläser, aber mit Ausnahme des Germanium-Boro-Crownglases ist die Löslichkeit nicht so hoch, daß sie die Verwendung der Germaniumgläser für optische Zwecke ausschliesse. Die polierten Flächen aller vier Germaniumgläser waren noch glänzend, nachdem sie in Pappschachteln mehrere Monate im Laboratorium aufbewahrt worden waren.

#### Die Sulfide des Germaniums.

**Germaniummonosulfid, GeS.** WINKLER stellte GeS her durch Erhitzen von  $\text{GeS}_2$  in Wasserstoff zu „mäßigem Glühen“.

Er fügt hinzu, daß GeS bei höherer Temperatur zu Metall reduziert wird.

Um bestimmte Angaben über die für die Gewinnung von GeS günstigste Temperatur zu erhalten, wurde trockenes  $\text{GeS}_2$  in trockenem, sauerstofffreiem Wasserstoff in einem elektrischen Ofen unter sorgfältiger Temperaturkontrolle erhitzt (XXIII). Die Reaktion beginnt bei  $200^\circ$ , bei etwa  $415^\circ$  tritt eine braunschwarze Abscheidung auf und bei  $450\text{--}480^\circ$  werden kleine schwarze, glitzernde Kristalle auf den Wänden des Verbrennungsrohres oberhalb des Schiffchens abgesetzt. Die Analyse zeigte, daß dieser Stoff GeS war. Die Kristalle sind undurchsichtig und sehr hart; sie werden praktisch von Mineralsäuren nicht angegriffen. In geschmolzenem KOH lösen sie sich leicht, in einer konzentrierten Lösung von KOH aber langsam. Beim Ansäuern dieser Lösung wird braunes GeS gefällt. Nach der Prüfung unter dem Mikroskop gab Prof. C. W. MASON (XXIII, 1718) für die Kristalle die folgende Charakteristik: „Dünne Tafeln mit Graphitglanz; schräge Parallelogramme mit abgestumpften Ecken; sehr dünne Fragmente zeigen im durchfallenden Licht eine dunkelbraunrote bis strohgelbe Färbung mit deutlichem Pleochroismus. Weniger durchsichtig als Hämatit; zeigt wahrscheinlich nur Färbung bei geringerer Dicke als ein Mikron. Die Kristalle sind wahrscheinlich rhombisch-bipyramidal wie Zinnmonosulfid. Flächen 010, 100, 001, 101, 110. Endwinkel der Tafeln  $102^\circ$ .“

**Germaniumdisulfid,  $\text{GeS}_2$ .** Germaniumdisulfid wird quantitativ gefällt durch Schwefelwasserstoff aus Lösungen, die am HCl oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  6-n sind. Es ist ein weißer, in Wasser etwas löslicher Stoff, praktisch unlöslich in 6-n  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , die mit  $\text{H}_2\text{S}$  gesättigt ist (X); leicht löslich in Ammoniak und Alkalihydroxydlösungen. Es löst sich auch in Alkalisulfidlösungen. Beim Erhitzen auf  $450\text{--}480^\circ$  in Wasserstoff wird es zu GeS reduziert (XXIII).

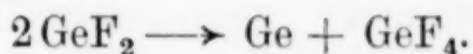
#### Die Dihalide von Germanium.

Es sind nur wenige Verbindungen des zweiwertigen Kohlenstoffs bekannt, und keinerlei Verbindungen des zweiwertigen Siliciums konnten bisher mit Bestimmtheit festgestellt werden. Andererseits werden die Verbindungen des zweiwertigen Zinns und Bleis, insbesondere die Halogenverbindungen, leichter gebildet als die Verbindungen dieser Elemente im vierwertigen Zustande.

Das Auftreten von Verbindungen der niederen Valenzstufe, besonders wenn die Valenz um zwei Einheiten von der normalen

Gruppenvalenz abweicht, ist ganz charakteristisch für Elemente von hoher Atomnummer. Die Stellung des Germaniums in der vierten Gruppe zwischen Silicium und Zinn ließ deswegen die Untersuchung der Dihalide von Germanium als besonders interessant und theoretisch wichtig erscheinen.

**Germaniumdifluorid,  $\text{GeF}_2$ .** Wenn  $\text{GeF}_4$  bei  $350^\circ$  über kristallisiertes Ge geleitet wird, so bildet sich ein weißes Sublimat in dem Rohr (XXI, 530). Dies Produkt ist hygroskopisch und löst sich leicht in Wasser. Die Lösung ist stark reduzierend und gibt bei Behandlung mit  $\text{H}_2\text{S}$  einen orangegelben Niederschlag von  $\text{GeS}$ . Wenn das weiße Sublimat im Rohr weit über  $350^\circ$  erhitzt wird, so zersetzt es sich unter Hinterlassung eines schwarzen Rückstandes und Bildung eines sehr flüchtigen Gases. Diese Reaktionen zeigen, daß der Stoff als  $\text{GeF}_2$  zu betrachten ist, und daß er beim Erhitzen folgendermaßen dissoziiert:



Die Untersuchung dieser Verbindung wird fortgesetzt.

**Germaniumdichlorid,  $\text{GeCl}_2$ .** WINKLER leitete Chlorwasserstoff über erhitztes Germanium und erhielt eine klare bewegliche Flüssigkeit, die er zuerst<sup>1)</sup> für Germaniumdichlorid hielt. In einer zweiten Arbeit<sup>2)</sup> verbesserte er seine frühere Angabe und sagt, daß der bei Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Germanium entstehende Stoff Germaniumchloroform sei. Er meint, daß Germaniumdichlorid gebildet werden kann, wenn Germanosulfid in Chlorwasserstoff erhitzt wird, fügt aber hinzu: „was jedoch noch des bestimmten Nachweises bedarf.“ Trotz dieser unbestimmten Angabe schreiben verschiedene neuere Hand- und Lehrbücher, indem sie WINKLER's Verbesserung in der zweiten Arbeit übersehen, ihm die Darstellung des Germaniumdichlorids zu, und erteilen diesem Eigenschaften, die dem Germaniumchloroform angehören.

Auch die Betrachtung der Siede- und Schmelzpunkte der Chloride von Zinn und Blei machen es deutlich, daß Germaniumdichlorid bei Zimmertemperatur als fester Stoff zu erwarten ist, und nicht als Flüssigkeit von verhältnismäßig niedrigem Siedepunkt:

	$\text{SnCl}_2$	$\text{SnCl}_4$	$\text{PbCl}_2$	$\text{PbCl}_4$
Siedepunkt . . . . .	$606^\circ$	$114,1^\circ$	$956^\circ$	Zers.
Schmelzpunkt . . . . .	$250^\circ$	$-33^\circ$	$500^\circ$	$-15^\circ$

<sup>1)</sup> WINKLER, *Journ. prakt. Chem.* [2] **34** (1886), 222.

<sup>2)</sup> WINKLER, *Journ. prakt. Chem.* [2] **36** (1887), 188.

Wenn man den Dampf von  $\text{GeCl}_4$  über metallisches Germanium bei hoher Temperatur leitet, so entsteht ein fester Stoff, der ohne Zweifel zum großen Teil aus  $\text{GeCl}_2$  besteht. Er wird von Feuchtigkeit oder von Luftsauerstoff schnell angegriffen. Man benutzte ihn bei der Herstellung von  $\text{GeHCl}_3$  (XV, 1050). Seine eigenen Eigenschaften sind aber bisher noch nicht ausführlich untersucht. Spätere Versuche,  $\text{GeCl}_2$  durch Einwirkung von Ge auf  $\text{HgCl}_2$  herzustellen oder durch Reduktion von  $\text{GeCl}_4$  mit Natriumamalgam, Zinnfolie, Zinnamalgam, Magnesium, Zinkstaub, metallisches Natrium, kristallisiertes oder molekulares Silber (GOMBERG) zu reduzieren, führten zu keinem Erfolg (XXII, 1528).

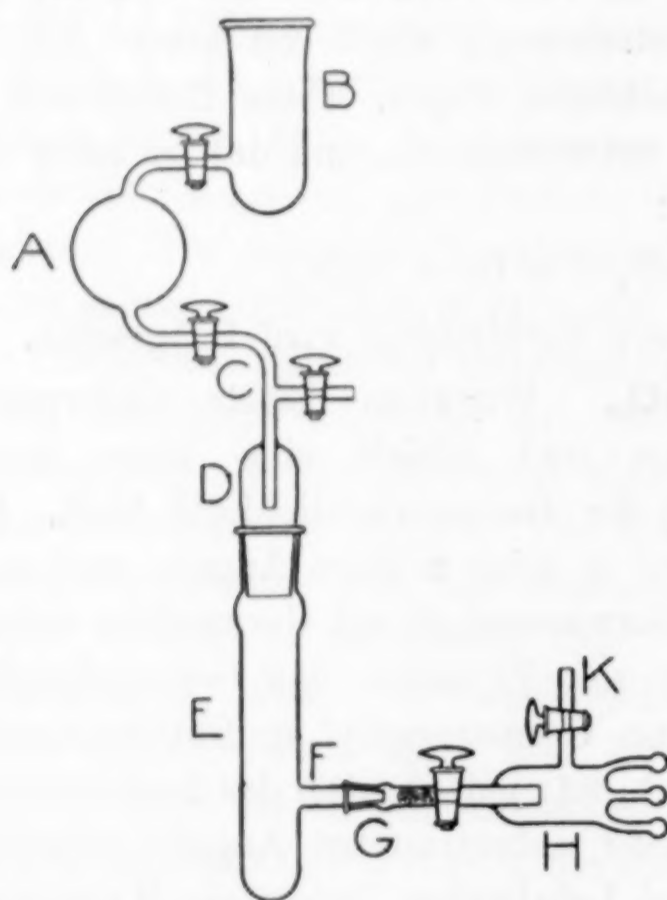


Fig. 2.

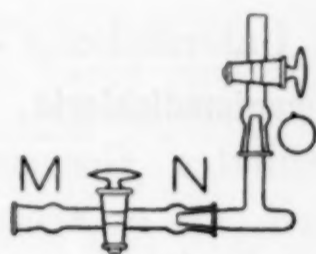


Fig. 3.

**Germaniumdibromid,  $\text{GeBr}_2$ .** Ein Gemisch von  $\text{GeBr}_4$  und  $\text{GeHBr}_3$  wurde hergestellt durch Leiten von  $\text{HBr}$  über erhitztes Germanium (XXII, 1531). Dies wurde dann reduziert durch reines elektrolytisches Zink in dem in Fig. 2 dargestellten Apparat. Das Rohr B stand in Verbindung mit dem Apparat, in dem das Gemisch von Germaniumtetrabromid und -bromoform hergestellt wurde. Diese Flüssigkeit wurde kondensiert in der Kugel A. Man brachte dann eine kleine Menge Zink auf den Boden des Rohres E, während man in das Seitenrohr F, das nach H führte, einen Wattebausch steckte. Dann ließ man die Flüssigkeit von A nach E fließen. Das Zink wurde erwärmt, worauf die Reaktion unter Entwicklung von

Gas eintrat. Nach Aufhören der Reaktion wurde der Apparat in eine solche Lage gebracht, daß die Lösung in die Vorlage *H* fließen konnte, wobei der Wattepfropfen Zink und die unlöslichen Reaktionsprodukte zurückhielt. Die Vorlage wurde später so geändert, wie in Fig. 3 dargestellt ist; auch benutzte man auswechselbare Schliffverbindungen. Beim Kühlen des Filtrats in der kleinen Vorlage zeigten sich Kristalle von merklicher Größe. Man fand jedoch, daß  $\text{GeBr}_4$  aus diesen großen Kristallen nicht zu entfernen war, wenn man sie unter sehr niedrigen Druck brachte. Dementsprechend pumpte man das flüssige Filtrat sehr stark ab, bevor die Kristalle sich abschieden, wobei dann in dem Rohr kleine Kristalle gebildet wurden, die man dann unter fortgesetztem Pumpen auf  $90^\circ$  erwärmte und schließlich eine längere Zeit bei  $30^\circ$  unter vermindertem Druck stehen ließ. Nach diesem Verfahren wurde  $\text{GeBr}_4$  entfernt und es hinterblieben kleine farblose Kristalle von  $\text{GeBr}_2$  in der Vorlage.

Dieser Stoff wird von Wasser hydrolysiert unter Bildung des gelben hydratischen Germanooxyds. Beim Erhitzen zerfällt  $\text{GeBr}_2$ :  $2\text{GeBr}_2 = \text{Ge} + \text{GeBr}_4$ .  $\text{GeBr}_2$  ist löslich in Alkohol oder Aceton und liefert Lösungen von starkem Reduktionsvermögen. Es vereinigt sich mit Brom zu  $\text{GeBr}_4$  und mit Bromwasserstoff zu  $\text{GeHBr}_3$ .

$\text{GeBr}_2$  ist löslich in  $\text{GeBr}_4$ . Die Lösung ist gelb gefärbt, obwohl beide Stoffe an sich farblos sind. Wenn die Farbe der Lösung zurückzuführen ist auf die ungesättigte Natur von  $\text{GeBr}_2$ , so ist die Verbindung im festen Zustand zweifellos polymerisiert.

**Germaniumdijodid,  $\text{GeJ}_2$ .** Bei der Herstellung von  $\text{GeJ}_4$  durch Einwirkung von Jod auf Germanium erschien eine Abscheidung von hellgelbem Kristall in dem Rohr zwischen dem metallischen Germanium und dem roten  $\text{GeJ}_4$  (IV, 2855); diese erwiesen sich als  $\text{GeJ}_2$ .

Die systematische Untersuchung der Verbindung wurde später von F. M. BREWER (XXII) ausgeführt, der beobachtete, daß  $\text{GeJ}_2$ , wenn es in der beschriebenen Weise dargestellt wird, mit kaltem Wasser nur langsam hydrolysiert. Demnach ist es wahrscheinlich in einer konzentrierten HJ-Lösung beständig. Es wurde ein Gemisch von hydratischem Monoxyd und Dioxyd des Germaniums hergestellt durch Fällung eines Gemisches von  $\text{GeCl}_4$  und  $\text{GeHCl}_3$  (entstanden bei der Einwirkung von  $\text{HCl}$  auf  $\text{Ge}$ ) mit Ammoniak und vorsichtige Erhitzung des Produktes bis zur teilweisen Entwässerung. Dies Gemisch löste man in einem Überschuß von konzentrierter Jodwasserstoffsäure und entfernte das gebildete  $\text{GeJ}_4$ , das nur wenig löslich

in der Säure ist, durch Filtration. Das Filtrat setzte beim Abkühlen federartige gelbe Kristalle ab, die dem vorher dargestellten  $\text{GeJ}_2$  nicht glichen (IV). Die Prüfung des Stoffes zeigte, daß es unreines  $\text{GeHJ}_3$  war. Bei Wiederholung des Versuches unter Verwendung eines Überschusses von hydratischem Oxyd wurde die Bildung des Germaniumjodoforms vermieden und das klare gelbe Filtrat lieferte gut ausgebildete hexagonale Platten von  $\text{GeJ}_2$ . Kristallographisch ist  $\text{GeJ}_2$  dem  $\text{PbJ}_2$  ganz ähnlich. Es löst sich in konzentrierter Jodwasserstoffsäure und kann aus dieser umkristallisiert werden, wenn nicht sowohl die Säure als  $\text{GeJ}_2$  in hoher Konzentration vorhanden sind. Es löst sich auf in verdünnter  $\text{HCl}$  oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , sowie in Wasser; die Lösungen wirken stark reduzierend. An feuchter Luft tritt langsame Hydrolyse ein. Beim Erhitzen im Vakuum erfolgt Zerfall in  $\text{Ge}$  und  $\text{GeJ}_4$ .

Die Dihalide des Germaniums erweisen sich demnach als chemisch aktive Stoffe, deren Reaktionsfähigkeit mit dem Atomgewicht des Halogens abnimmt.  $\text{GeCl}_2$  wird bei Zimmertemperatur von Sauerstoff heftig angegriffen,  $\text{GeBr}_2$  wird weniger leicht oxydiert und  $\text{GeJ}_2$  geht nur dann in  $\text{GeO}_2$  und  $\text{GeJ}_4$  über, wenn man in Luft oder Sauerstoff erhitzt. Folglich nimmt das Reduktionsvermögen dieser drei Dihalide mit steigender Atomnummer des Halogens ab. Das Reduktionsvermögen der Dihalide der letzten drei Elemente dieser Gruppe,  $\text{Ge}$ ,  $\text{Sn}$  und  $\text{Pb}$ , fällt mit der Atomnummer des Elementes, indem eine Lösung von  $\text{GeCl}_2$  stark reduzierend wirkt, während  $\text{PbCl}_2$  diese Eigenschaft nicht besitzt.

Alle Dihalide des Germaniums werden thermisch dissoziiert in Metall und die Tetrahalide, wobei die Stabilität der Verbindungen mit steigender Atomnummer des Halogens wächst. Behandlung mit dem freien Halogen verwandelt sie in die entsprechenden Tetrahalide und in dieser Beziehung entsprechen sie der Stellung des Germaniums in der Gruppe zwischen Silicium und Zinn.  $\text{SnCl}_2$  vereinigt sich mit Chlor ruhig in der Kälte, während  $\text{PbCl}_2$  nur unter besonderen Bedingungen zwei weitere Chloratome aufnimmt, um das instabile  $\text{PbCl}_4$  zu bilden. Wenn die Dihalide von Kohlenstoff und Silicium dargestellt werden könnten, so würden sie sich ohne Zweifel als sehr reaktionsfähig und leicht dissoziierbar erweisen. Selbst die polymerisierte Form von  $\text{CCl}_2$  nimmt leicht Chlor auf und die nicht-polymerisierte Form müßte noch größere Aktivität zeigen. Siliciumdichlorid wird sich zweifellos ähnlich verhalten, da sich  $\text{GeCl}_2$  und Chlor mit außerordentlich großer Geschwindigkeit vereinigen.

$\text{GeCl}_2$  und  $\text{GeBr}_2$  werden durch Behandlung mit den entsprechenden Halogenwasserstoffsäuren in das Germanium-Chloroform und -Bromoform übergeführt. Dieselbe Reaktion tritt ohne Zweifel bei  $\text{GeF}_2$  ein und es sind Andeutungen dafür vorhanden, daß sich  $\text{GeHJ}_3$  unter ähnlichen Bedingungen bildet.

### Die Tetrahalide von Germanium.

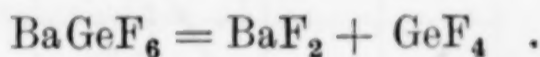
**Germaniumtetrafluorid,  $\text{GeF}_4$ .** Bei seiner Voraussage der Eigenschaften von Ekasilicium behauptete MENDELEJEFF<sup>1)</sup>: „Das Fluorekasilicium wird natürlich in Übereinstimmung mit  $\text{TiF}_4$ ,  $\text{ZrF}_4$ ,  $\text{SnF}_4$  nicht gasförmig sein.“ Germanium ist aber dem Silicium und Zinn durchaus analog und nicht den Elementen der zweiten Abteilung von Gruppe 4, Titan und Zirkonium. Dieses erkennt man beim Vergleich der Tetrachloride der fünf Elemente:

	Schmelzpunkt in °	Siedepunkt in °
$\text{SiCl}_4$	−68,7	56,8
$(\text{TiCl}_4)$	(−23)	(136,4)
$\text{GeCl}_4$	−49,5	83
$(\text{ZrCl}_4)$	(—)	(sublimiert bei 300°)
$\text{SnCl}_4$	−33	114

Siliciumtetrafluorid hat bei  $-90^\circ$  einen Druck von 759 mm. Man kann daher mit Sicherheit annehmen, daß  $\text{GeF}_4$ , wenn man es darstellt, ein Gas wäre, dessen Siedepunkt merklich unterhalb  $0^\circ$  läge.

Unter dieser Annahme wurden 1922 Versuche über die Herstellung des gasförmigen  $\text{GeF}_4$  begonnen, die aber erst 1927 zu einem Erfolge führten (XXI).

Bariumfluorgermanat wurde hergestellt durch Zusatz von  $\text{BaCl}_2$  zu einer Lösung von  $\text{GeO}_2$  in  $\text{HF}$ . Der körnige Niederschlag wurde sorgfältig gewaschen und getrocknet und dann in einem Quarzrohr auf seine Dissoziationstemperatur erhitzt. Bei  $500^\circ$  begann langsam die Entwicklung eines Gases und bei  $700^\circ$  ging sie schnell vor sich:



Die Ausbeute betrug 87%. Das entwickelte Gas ließ man in einer Flasche mit Hilfe von flüssiger Luft erstarren, nahm die Flasche dann ab und brachte sie in Verbindung mit einem Vakuumfraktionsapparat (Form von LAUBENGAYER und COREY, XIII), wobei die Quecksilberventile des Apparates in diesem Fall durch Glashähne mit großen Bohrungen ersetzt waren, weil  $\text{GeF}_4$  Quecksilber angreift wenn eine Spur Feuchtigkeit vorhanden ist. Trockenes Glas

<sup>1)</sup> MENDELEJEFF, *Ann. Chem.* 8, Suppl. 1872, 202.

wird von  $\text{GeF}_4$  nicht angegriffen und die letzten Spuren von Feuchtigkeit, die im Apparat nach langem Pumpen zurückgeblieben waren, wurden entfernt, indem man eine kleine Menge von  $\text{GeF}_4$  einließ. Dies wird augenblicklich hydrolysiert, das entstehende  $\text{GeO}_2$  scheidet sich auf den inneren Wänden des Apparates ab und der freigemachte HF (nebst  $\text{SiF}_4$ ) wird abgepumpt. Dann ließ man  $\text{GeF}_4$  eintreten und fraktionierte in der üblichen Weise. Um  $\text{SiF}_4$ , das vorhanden war, zu entfernen, hielt man die Probe bei  $-111^\circ$  und verwarf das bei dieser Temperatur entstehende Destillat ( $\text{SiF}_4$ ). Der Rückstand zeigte konstanten Dampfdruck. Mehrere große Fraktionen, die bei  $-104^\circ$  abdestilliert waren, gaben ein mittleres Litergewicht von 6,650 g (Theorie 6,634) und ein Molekulargewicht von 148,9 (Theorie 148,6). Die Analyse, bei der das Germanium nach dem Verfahren von JOHNSON und DENNIS (X) und das Fluor nach dem Verfahren von STARK<sup>1)</sup> bestimmt wurde, zeigte, daß der Stoff  $\text{GeF}_4$  war.

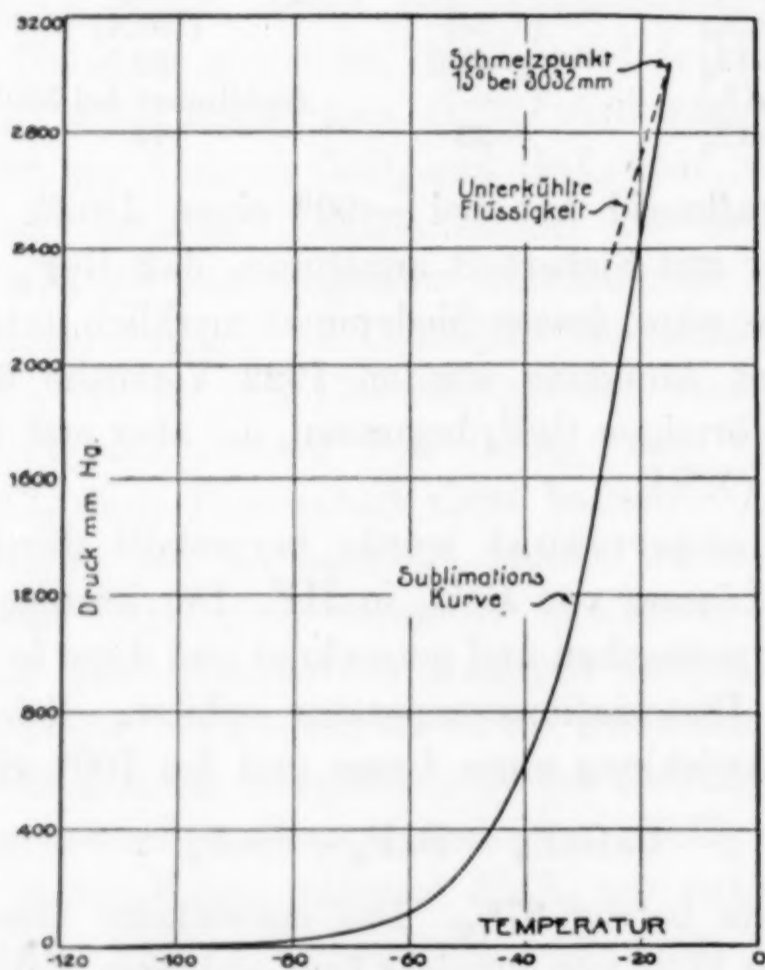


Fig. 4.

Germaniumtetrafluorid ist bei Zimmertemperatur ein farbloses Gas, das an der Luft stark raucht. Wenn man es durch flüssige Luft schnell kondensiert, bildet es eine flockige Masse von sehr kleinen weißen Kristallen; bei langsamer Kondensation entstehen große

<sup>1)</sup> STARK, Z. anorg. Chem. 70 (1911), 173.

prismatische Kristalle. Unter gewöhnlichen Verhältnissen bildet es keine flüssige Phase, sondern sublimiert unmittelbar beim Erwärmen, während beim Abkühlen die feste Phase wieder auftritt. Wenn man jedoch den Druck auf 3032 mm steigerte, so schmolz der feste Stoff bei  $-15^{\circ}$  zu einer klaren farblosen Flüssigkeit. In dieser Beziehung ist  $\text{GeF}_4$  dem  $\text{SiF}_4$  ähnlich, welches erst unter einem Druck von 1800 mm eine flüssige Phase liefert. Die Temperatur - Druckbeziehungen in einem großen Bereich sind in Fig. 4 dargestellt.

Mit Wasser reagiert  $\text{GeF}_4$  schnell folgendermaßen:  $3\text{GeF}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{GeO}_2 + 2\text{H}_2\text{GeF}_6$ .  $\text{GeF}_4$  greift trockenes Glas bei gewöhnlicher Temperatur nicht an. Es reagiert mit Quarz erst oberhalb  $700^{\circ}$ , wird aber von heißem Kupfer reduziert. Das Gas greift die Atmungsorgane an und das Einatmen von geringen Mengen verursacht starke Heiserkeit.

**Germaniumtetrachlorid,  $\text{GeCl}_4$ .** Dieser Stoff wurde im Cornell-Laboratorium (III) zuerst nach dem Verfahren von WINKLER durch Einwirkung von Chlor auf Germanium bei hoher Temperatur hergestellt. Das freie Chlor in dem Produkt wurde zuerst entfernt durch Schütteln mit Quecksilber, man fand aber sodann, daß  $\text{HgCl}$  dem Quecksilber für diesen Zweck vorzuziehen ist. Später stellte man fest, daß das  $\text{GeCl}_4$  einfacher erhalten werden kann, wenn man  $\text{GeO}_2$  in konzentrierter  $\text{HCl}$  suspendiert und Chlorwasserstoff durch die warme Lösung leitet. Das  $\text{GeCl}_4$  destilliert bei  $70^{\circ}$  zusammen mit etwas  $\text{HCl}$  über. Das Destillat wird von diesem befreit, indem man durch die etwas angewärmte Flüssigkeit Luft hindurchsaugt, dann noch einmal das  $\text{GeCl}_4$  destilliert, das Destillat mit festem Natriumcarbonat behandelt und nach einigem Stehen noch einmal destilliert (XII, 2040). Siedepunkt  $83^{\circ}$ , Schmelzpunkt  $-50^{\circ}$ , Dichte der Flüssigkeit  $d_{20}^{20} = 1,879$ .

Brechungsindizes (XIV)

12,5° . . . . .	1,4683
20,0 . . . . .	1,4638
25,0 . . . . .	1,4614
27,0 . . . . .	1,4602

Bei Anwendung der Formel von LORENTZ-LORENZ<sup>1)</sup> berechnet sich die molekulare Brechung von Germaniumtetrachlorid zu 31,465. Nimmt man die Atomrefraktion von Chlor zu 5,967, dann wird die Atomrefraktion von Germanium 7,597.

<sup>1)</sup> LANDOLT-BÖRNSTEIN, Phys.-chem. Tabellen 1923, S. 985.

Beständigkeit in der Wärme. Germaniumtetrachlorid wurde mit Hilfe von flüssiger Luft durch ein Quarzrohr hin- und herdestilliert. Man steigerte die Temperatur langsam auf  $950^{\circ}$ , wobei aber keine Zersetzung gefunden werden konnte.

Dampfdruck. Für den Dampfdruck im Temperaturintervall von  $-40^{\circ}$  bis  $84^{\circ}$  ergaben sich folgende Zahlen:

$-40^{\circ}$	$-18^{\circ}$	$-12^{\circ}$	$-5^{\circ}$	$0,0^{\circ}$	$9,7^{\circ}$	$20,6^{\circ}$	$27,2^{\circ}$	$32,9^{\circ}$	$39,4^{\circ}$	$49,8^{\circ}$
1,1	3,3	10,9	17,9	24,3	43,4	69,2	93,6	122,3	161,0	241,0 mm
$62,2^{\circ}$	$64,9^{\circ}$	$69,2^{\circ}$	$70,7^{\circ}$	$74,7^{\circ}$	$78,6^{\circ}$	$81,0^{\circ}$	$82,6^{\circ}$	$83,4^{\circ}$	$84,2^{\circ}$	
381,0	422,1	488,2	513,2	584,5	663,2	708,5	746,7	767,2	786,7 mm	

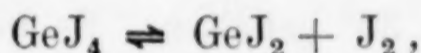
$\text{GeCl}_4$  ist eine farblose bewegliche Flüssigkeit, die an der Luft stark raucht. Tropft man sie in Wasser, so tritt Zersetzung ein, wobei ein eigenartiger knackender Ton während der Reaktion eintritt. Es wird von konzentrierter Schwefelsäure bei Zimmertemperatur nicht angegriffen; es löst sich in absolutem Alkohol,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{CHCl}_3$  und  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ .

**Germaniumtetrabromid,  $\text{GeBr}_4$ .** Germanium verbindet sich mit Brom schnell bei  $220^{\circ}$  zu  $\text{GeBr}_4$  (III). Dies kann man auch gewinnen, wenn man feinverteiltes Germanium in einem Kolben mit überschüssigem Brom unter Rückfluß 4 Stunden auf  $60^{\circ}$  erwärmt. Das überschüssige Brom wird dann durch Erhitzen auf einem Dampfbad vertrieben und die Bromspuren, die dem Produkt noch anhängen, werden entfernt durch Schütteln mit  $\text{HgCl}$ .  $\text{GeBr}_4$  ist ein weißer fester Stoff, der in Oktaedern kristallisiert, die sich im polarisierten Licht als isotrop erweisen, und demnach zum regulären System gehören; Schmelzpunkt  $26^{\circ}$ . Im flüssigen Zustand zeigt es die Erscheinung der Unterkühlung, und wenn man es nicht bewegt, läßt es sich auf  $-18^{\circ}$  abkühlen, bevor Erstarren eintritt. Siedepunkt  $186^{\circ}$ . Spezifisches Gewicht bei  $29^{\circ} = 3,1315$ . Brechungsindex bei  $25^{\circ} = 1,6269$ . Unter Benutzung von sorgfältig getrockneten Kristallen von reinem  $\text{GeBr}_4$  wurden für den Dampfdruck zwischen  $4,45^{\circ}$  und  $186,37^{\circ}$  die folgenden Werte gefunden:

$4,45^{\circ}$	$18,35^{\circ}$	$23,05^{\circ}$	$27,85^{\circ}$	$32,70^{\circ}$	$37,60^{\circ}$	$45,60^{\circ}$	$47,65^{\circ}$
1,6	3,2	4,1	4,1	5,1	7,6	10,2	11,3 mm
$57,84^{\circ}$	$68,10^{\circ}$	$78,34^{\circ}$	$88,55^{\circ}$	$93,65^{\circ}$	$86,76^{\circ}$	$88,84^{\circ}$	$99,20^{\circ}$
17,1	24,0	34,4	46,5	58,4	39,0	46,3	62,9 mm
$104,31^{\circ}$	$109,44^{\circ}$	$114,53^{\circ}$	$120,84^{\circ}$	$124,66^{\circ}$	$129,76^{\circ}$	$134,89^{\circ}$	$140,03^{\circ}$
78,2	90,0	108,2	130,1	147,7	172,9	199,0	231,9 mm
$145,45^{\circ}$	$150,14^{\circ}$	$155,33^{\circ}$	$160,41^{\circ}$	$165,55^{\circ}$	$170,71^{\circ}$	$175,10^{\circ}$	$180,23^{\circ}$
266,8	305,1	354,1	400,8	456,0	519,6	587,3	655,0 mm
		$182,27^{\circ}$	$184,62^{\circ}$	$185,34^{\circ}$	$186,37^{\circ}$		
		677,9	718,3	732,1	755,3 mm		

Aus der Dampfdruck-Temperaturkurve ergibt sich für den Siedepunkt  $186,5^{\circ}$  (XIX). Wenn man  $\text{GeBr}_4$  in Wasser bringt, so hört man ein schwaches Krachen wie beim  $\text{GeCl}_4$ .  $\text{GeBr}_4$  wird bei Zimmertemperatur von konzentrierter Schwefelsäure nicht angegriffen, selbst wenn es damit mehrere Tage in Berührung bleibt.  $\text{GeBr}_4$  ist löslich in absolutem Alkohol,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$  und  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  (III).

**Germaniumtetrajodid,  $\text{GeJ}_4$ .** Diese Verbindung wurde hergestellt (IV) durch Erhitzen von Germanium in Joddampf. Die Vereinigung beginnt bei  $212^{\circ}$  und verläuft schnell bei  $360^{\circ}$ . Das Produkt sublimiert und sammelt sich in dem Rohr oberhalb des erhitzten Teiles an. Es ist hellrot. Gelbe Kristalle, die sich näher beim Schiffchen absetzen, sind  $\text{GeJ}_2$ . Schmelzpunkt  $144^{\circ}$ . Wenn man es vorsichtig auf eine Temperatur wenig oberhalb des Schmelzpunktes erhitzt, so sublimiert es ohne merkliche Zersetzung. NILSON und PETTERSSON<sup>1)</sup> gaben an, daß die Verbindung unzersetzt im Gaszustand bei  $410^{\circ}$  besteht, aber bei höherer Temperatur dissoziiert. Wir fanden dagegen, daß bei Erhitzung auf  $442^{\circ}$  bis  $448^{\circ}$   $\text{GeJ}_4$  sich langsam zersetzt, indem sich  $\text{GeJ}_2$  und freies Jod bilden. Die Übereinstimmung der Dampfdichte bei  $440^{\circ}$  mit der Theorie war zweifellos bedingt durch die Gleichung



da Jod bei  $440^{\circ}$  zweiatomig ist. Wir erhielten die Dampfdichte von 20,87 und 19,67 mit dem Apparat von VICTOR MEYER (Abänderung nach WEISER). Es fanden sich aber nach jeder Bestimmung in dem Gefäß Kristalle von Jod. Das spezifische Gewicht ergab sich im Pyknometer unter konzentrierter Schwefelsäure zu  $d_{26^{\circ}}^{26^{\circ}} = 4,3215$ .

**Kristallform:** Reguläre Oktaeder des regulären Systems; keine Doppelbrechung.

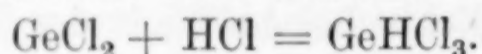
Germaniumtetrajodid ist nicht hygroskopisch, wird aber beim Eintauchen in Wasser langsam zersetzt und geht schließlich ganz in Lösung. Es wird bei Zimmertemperatur durch konzentrierte Schwefelsäure in 24 Stunden nicht beeinflusst. Es löst sich in  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  ohne Veränderung. In anderen organischen Lösungsmitteln trat Zersetzung ein.

**Germaniumchloroform,  $\text{GeHCl}_3$ .** Auf WINKLER's Angaben über  $\text{GeHCl}_3$  und  $\text{GeCl}_2$  wurde bereits hingewiesen (S. 115). Als E. B. JOHNSON 1922 im Cornell-Laboratorium mit der Herstellung

<sup>1)</sup> NILSON u. PETTERSON, *Z. phys. Chem.* 1 (1887), 36.

von  $\text{GeHCl}_3$  begann, benutzte er WINKLER's Verfahren, nämlich die Einwirkung von  $\text{HCl}$  auf erhitztes Germanium. Die Analysen des Produktes zeigten, daß es nicht rein war. Die Untersuchung wurde fortgesetzt von A. W. LAUBENGAYER, der das Produkt wiederholt im Vakuum fraktionierte (s. S. 126). Aber auch diese Behandlung lieferte kein reines Germaniumchloroform, denn in einer typischen Reihe von 10 Fraktionen, die bei  $0^\circ$  übereinstimmenden Dampfdruck hatten, waren doch die Dampfdichten höher als man für  $\text{GeHCl}_3$  berechnete. Das Produkt enthielt demnach wahrscheinlich ein Gemisch von  $\text{GeHCl}_3$  und  $\text{GeCl}_4$ , das sich durch fortgesetzte Fraktionierung nicht trennen ließ. Die Tatsache, daß diese beiden Stoffe vorhanden waren, wurde erwiesen durch Titration der Flüssigkeitsproben mit Jod, das nur auf das Chloroform einwirkt. Die Titration zeigte, daß das Gemisch 71%  $\text{GeHCl}_3$  enthielt.

Die Darstellung des reinen Chloroforms wurde schließlich durchgeführt (XV) durch Überleiten des Dampfes von  $\text{GeCl}_4$  über erhitztes Germanium, wobei man ein Produkt erhielt, das hauptsächlich aus  $\text{GeCl}_2$  bestand, das man dann mit  $\text{HCl}$  behandelte:



Die Reaktion ist stark exotherm. Die Temperatur des Reaktionsrohres wurde auf etwa  $30^\circ$  gehalten. Es bildete sich eine farblose bewegliche Flüssigkeit. Der größere Teil des darin enthaltenen Chlorwasserstoffs wurde bei  $-80^\circ$  im Vakuum abdestilliert. Den Rückstand hielt man dann auf  $-45^\circ$  und entfernte dabei den Rest von  $\text{HCl}$  durch Abpumpen. Die verbleibende Flüssigkeit gab eine Reihe von Fraktionen von übereinstimmendem Dampfdruck bei  $0^\circ$ , woraus sich die Gleichförmigkeit des Produktes ergab. Die Identität des Stoffes mit  $\text{GeHCl}_3$  wurde durch Analyse bestätigt. Schmelzpunkt  $-71^\circ$ . Dichte als Flüssigkeit bei  $0^\circ = 1,93 \text{ g/cm}^3$ . Dampfdichte, Litergewicht: berechnet 8,034 g. Gefunden 8,005 g und 7,955 g, im Mittel 7,980 g.

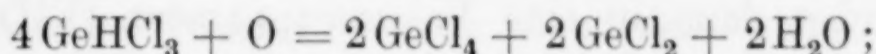
#### Dampfdruck.

$-25,0^\circ$	$-20,0^\circ$	$-15,0^\circ$	$-10,0^\circ$	$-5,0^\circ$	$0,7^\circ$	$10,3^\circ$	$15,5^\circ$
0,8	2,7	5,2	9,2	13,2	26,5	45,3	61,6 mm
$19,5^\circ$	$24,9^\circ$	$30,5^\circ$	$34,8^\circ$	$39,7^\circ$	$44,7^\circ$	$49,0^\circ$	$54,2^\circ$
75,2	98,6	129,2	156,3	192,7	241,0	287,8	354,0 mm
$60,9^\circ$	$62,4^\circ$	$64,3^\circ$	$66,0^\circ$	$67,2^\circ$	$68,4^\circ$	$69,3^\circ$	$70,3^\circ$
456,7	482,2	518,7	553,2	574,7	602,1	620,5	640,9 mm
$71,3^\circ$	$72,3^\circ$	$73,8^\circ$	$74,6^\circ$	$75,2^\circ$	$76,3^\circ$	$78,3^\circ$	
655,5	688,9	723,2	745,2	759,2	791,8	838,9 mm	

Aus diesen Werten ergibt sich der Siedepunkt zu  $75,2^\circ$ .

Leitet man  $\text{GeHCl}_3$  durch ein elektrisch geheiztes Rohr, so beginnt es sich bei  $140^\circ$  zu zersetzen und die Zersetzung erfolgt schnell bei  $175^\circ$ . Das erste Produkt scheint  $\text{GeCl}_2$  und  $\text{HCl}$  zu sein. Bei Steigerung der Temperatur dissoziiert das Dichlorid langsam in  $\text{Ge}$  und  $\text{GeCl}_4$ .

WINKLER beobachtete, daß der Stoff, den er für reines Germaniumchloroform hielt, an der Luft trübe wurde, und er glaubte, daß sich  $\text{GeOCl}_2$  bildete. Die quantitative Untersuchung dieser Reaktion machte es wahrscheinlich, daß sie etwa folgendermaßen verläuft:



da aber die Menge des absorbierten Sauerstoffs beträchtlich über die nach dieser Gleichung erforderliche Menge hinausgeht, so finden ohne Zweifel sekundäre Reaktionen statt, die der weiteren Untersuchung bedürfen.

Wenn man dem Germaniumchloroform Wasser zusetzt, so wird die Verbindung zersetzt und ein orangegelber Niederschlag von Germanohydroxyd tritt auf.

**Germaniumbromoform,  $\text{GeHBr}_3$**  (XXII, 1535). Wenn man  $\text{HBr}$  auf  $\text{GeBr}_2$  im Vakuum mit Hilfe von fester Kohlensäure kondensiert und dann das Gemisch sich auf Zimmertemperatur erwärmen läßt, findet langsame Vereinigung statt, die bei  $40^\circ$  schneller wird, und es bildet sich eine klare Flüssigkeit. Der Dampfdruck des Stoffes bei  $0^\circ$  war 1,9 mm. Wenn man bei höherer Temperatur zu destillieren versuchte, fand Dissoziation statt. Die Probe wurde deswegen bei  $-10^\circ$  gehalten und der Apparat ausgepumpt, um gelösten  $\text{HBr}$  zu entfernen. Die Analyse identifizierte den Stoff als  $\text{GeHBr}_3$ ; dies wurde bestätigt durch Behandlung der Flüssigkeit mit Brom, wobei  $\text{HBr}$  freigemacht und  $\text{GeBr}_4$  gebildet wurde.

**Germaniumjodoform,  $\text{GeHJ}_3$** . Für die Existenz des Germaniumjodoforms hat man bisher noch keine entscheidenden Beweise (vgl. Germaniumdijodid).

### Die Hydride von Germanium.

**Monogerman,  $\text{GeH}_4$** , zweifellos gemischt mit höheren Gliedern der Reihe, bildete sich, wenn eine Lösung von  $\text{GeO}_2$  in  $\text{KOH}$  mit Aluminium behandelt wurde oder wenn eine 50%ige Orthophosphorsäurelösung mit einer Kathode von gegossenem Germanium elektrolysiert wurde (VII). Die Ausbeute nach dem ersten Verfahren ist gering und die Entwicklung bei dem zweiten ist langsam.

Es wurde sodann eine Magnesium-Germanium-Legierung hergestellt durch Erhitzen von gepulvertem Germanium mit feinen Magnesiumspänen (3:2) in Wasserstoff. Etwas unterhalb Rotglut begann das Gemisch zu glühen und es fand vollständige Vereinigung durch die ganze Masse statt ohne weitere Erhitzung. Diese Legierung ließ man dann mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure (1:4) reagieren und die entwickelten Gase führte man zuerst durch Wasser zur Entfernung von  $\text{HCl}$  und  $\text{GeHCl}_3$ , trocknete sie sodann und kondensierte sie in einem Rohr durch flüssige Luft.

Sie wurden dann in eine Vakuumapparatur (VII) nach dem Muster der von Stock<sup>1)</sup> beschriebenen übergeführt und sorgfältig fraktioniert. Der Vakuumapparat wurde später von LAUBENGAYER und COREY (XIII) abgeändert, die ihm die in Fig. 5 dargestellte Form gaben.

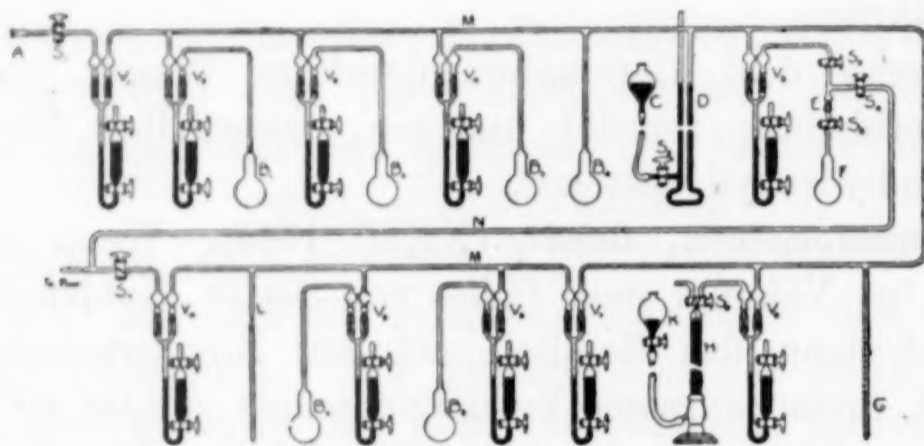


Fig. 5.

Die Kugeln  $B_1$ ,  $B_2$  und  $B_3$  dienten für die fraktionierte Destillation des Gases. Das gradierte Rohr  $G$  wird zur Messung des Volumens der Flüssigkeit und zur Bestimmung ihres Schmelzpunktes benutzt. Die Kugel  $B_4$  findet bei der Betätigung der Ventile und auch bei der Messung der Dampfdrucke Anwendung. Die Höhe des Quecksilbers im Manometer  $D$  wird auf eine Marke des Rohres gebracht mit Hilfe des Niveaurohres  $C$ , wenn es erforderlich ist, das Volumen des Gases bei Druckmessungen zu kennen. Das Rohr  $F$  dient zur Aufnahme von Proben für Wägungen oder zur Übertragung auf andere Teile des Apparates. Es ist mit Hilfe eines Schliffes  $E$  angesetzt. Die Kugeln  $B_5$  und  $B_6$  können zur vorübergehenden Aufnahme von Gas bei der Fraktionierung dienen. Die Quecksilberventile  $V_1$  und  $V_{10}$  haben die von Stock angegebene Form. Sie haben zwei Glasschwimmer, die sorgfältig auf die oberen

<sup>1)</sup> STOCK u. SOMIESKI, *Ber.* 49 (1916), 111; STOCK, *Ber.* 50 (1917), 989; 54 (1921), 142.

Sitze eingeschliffen sind. Ein Schmiermittel wird nicht verwendet. Diese Schwimmer werden gehoben oder gesenkt, indem man das Quecksilber in den darunter befindlichen U-Rohren anhebt oder abfließen läßt. Wenn der Apparat sich unter vermindertem Druck befindet, so kann das Ventil geschlossen werden, indem man die beiden Hähne an der Seite des Rohres unterhalb des Ventils öffnet und Luft eintreten läßt, wobei das Quecksilber aufwärts strömt und die Schwimmer anhebt. Die Ventile werden geöffnet, indem man an dem Seitenrohr saugt. Der Apparat kann entlüftet werden durch eine wirksame Pumpe, die man neben dem Hahn  $S_7$  ansetzt, wie in der Figur angegeben ist.

Eine Gasbürette nach HEMPEL  $H$  steht mit dem Apparat durch das Ventil  $V_6$  in Verbindung; sie wird bei der Kalibrierung des Volumens verschiedener Teile des Apparates benutzt. Bei der Ausführung dieser Kalibrierung wird der Apparat vollständig entlüftet und die Ventile  $V_2$ ,  $V_3$ ,  $V_4$ ,  $V_5$  und  $V_7$  werden geschlossen. Das Quecksilber in  $V_6$  wird auf eine Marke am Rohr eingestellt. Dann läßt man durch die Hähne  $S_1$  Luft ein und schließt  $V_1$ . Das Quecksilber in  $D$  wird auf eine willkürliche Marke gebracht; den Druck des Gases im System liest man ab. Dann wird der Hahn  $S_6$  geöffnet und das Volumen des Systems um etwa 50 ccm vergrößert, indem man das Quecksilber in der Bürette  $H$  senkt. Das Quecksilber im Manometer  $D$  wird wieder auf die ursprüngliche Marke gebracht und die genaue Volumenzunahme im System sowie der entsprechende Druck festgestellt. Aus diesen Daten läßt sich das Volumen des Systems berechnen. Bestätigende Messungen können ausgeführt werden, indem man den Spiegel des Quecksilbers in der Gasbürette ändert und die entsprechenden Drucke feststellt. Auch die Bürette  $H$  kann benutzt werden, um bestimmte Volumina des Gases in den Apparat einzuführen.

Die jetzige Form des Fraktionierapparates unterscheidet sich weiter von der vorhergehenden darin, daß die Fraktionierungskugeln  $B_1$ ,  $B_2$  und  $B_3$  an das Hauptrohr durch die Quecksilberschwimmventile  $V_1$ ,  $V_2$ ,  $V_3$  und  $V_4$  angeschlossen sind. Hierdurch wird jede Kugel von den übrigen unabhängig. Bei der früheren Form waren die verschiedenen Ventile in Reihe angeordnet, was ein Nachteil war, weil es unmöglich war, wenn die dritte Kugel eine Fraktion enthielt, Fraktionen aus den ersten beiden Kugeln in den übrigen Teil des Apparates zu bringen, um Messungen des Dampfdruckes oder andere Bestimmungen auszuführen. Es war

ferner unmöglich, eine der Fraktionierungskugeln oder die Verbindungsventile zu entfernen oder zu ersetzen, ohne die Fraktionen der benachbarten Teile des Apparates zu stören. Die jetzt benutzte Form des Apparates ist von diesen Nachteilen frei.

Ein Seitenarm wurde angefügt zwischen dem Hahn  $S_3$  und der Schliffverbindung  $E$ . Er steht durch den Hahn  $S_4$  mit der Luftpumpe in Verbindung. Wenn das Wägerohr  $F$  abgenommen und dann wieder an seinen Ort gebracht wird, gelangt Luft in den Raum zwischen den Hähnen  $S_3$  und  $S_5$ , und diese Luft muß abgepumpt werden, bevor  $F$  an den übrigen Teil des Apparates angeschlossen wird. Die Einfügung des Seitenrohres erlaubt eine schnelle Entfernung der eingeschlossenen Luft, ohne daß der übrige Teil des Apparates in Mitleidenschaft gezogen wird.

Das Ventil  $V_7$  liegt in der Hauptleitung, wie die Figur zeigt. Wenn es geschlossen ist, so vermindert es das Volumen des Apparates bei der Fraktionierung und bei Dampfdruckmessungen. Es kann auch benutzt werden, um einen bestimmten Teil des Apparates zur Kalibrierung abzuschließen.

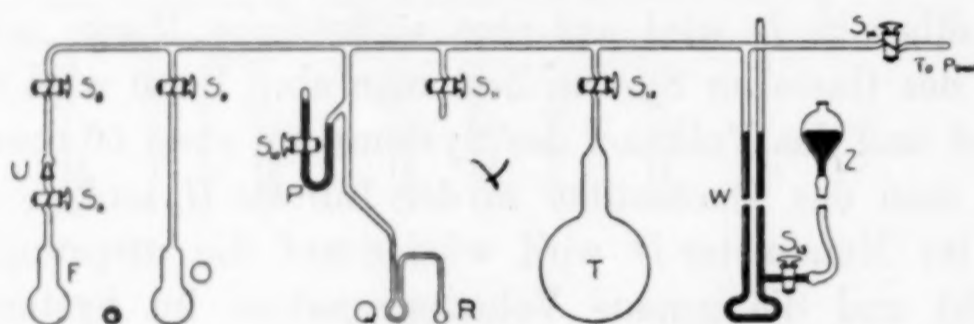


Fig. 6.

Fig. 6 zeigt eine veränderte Form des Apparates für die Bestimmung des Dampfdruckes eines Stoffes, dessen Siedepunkt oberhalb Zimmertemperatur liegt. Die Kugel  $O$  erlaubt Fraktionierung während der Übertragung und eine abgeänderte Form des Dampfdruckrohres  $PQR$  vermeidet nicht nur die Notwendigkeit, das Rohr mit der Probe abzuschmelzen, sondern erleichtert auch die Handhabung. Die Quecksilberschwimmventile sind hier ersetzt durch Hähne.

Die Arbeitsweise dieses Apparates ist die folgende: Das Rohr  $F$  mit der zu prüfenden Substanzprobe wird von dem Hauptapparat abgenommen und durch einen Schliff bei  $U$  an diesen Apparat angesetzt. Der Arm  $P$  wird, wie dargestellt, mit sorgfältig gereinigtem Quecksilber gefüllt, dann wird der ganze Apparat oberhalb des Hahnes  $S_5$  entlüftet. Die Hähne  $S_{12}$  und  $S_{14}$  werden geschlossen.  $S_5$  wird geöffnet und ein kleiner Teil der Probe nach  $O$  destilliert.

Hierauf schließt man  $S_9$  und destilliert eine mittlere Fraktion in das Rohr  $R$ . Die Hähne  $S_6$  und  $S_5$  werden geschlossen und  $R$  in flüssige Luft getaucht. Dann öffnet man den Hahn  $S_{10}$  sehr vorsichtig und läßt das Quecksilber aus  $B$  langsam nach  $Q$  fließen, bis sich ein kleines Differentialmanometer gebildet hat.

Um sicherzustellen, daß keine Zersetzung oder Verunreinigung der Probe in  $R$  während ihrer Überführung oder der Herstellung des Manometers stattgefunden hat, wird der Dampfdruck bei  $0^\circ$  der Fraktion bestimmt und verglichen mit dem früher für den Stoff im Fraktionierungsapparat erhaltenen Druck. Wenn man keine übereinstimmenden Ergebnisse erhält, läßt man die Flüssigkeit in der Kugel  $R$  langsam warm werden und einigen Dampf durch das Quecksilber in  $Q$  hindurchperlen, wodurch flüchtige Verunreinigungen entfernt werden.  $Q$  ist hergestellt aus einem Rohr von 5 mm, das an ein Rohr von 7 mm Durchmesser angeschmolzen ist, welches man in der dargestellten Form gebogen hat. Diese Vorrichtung sichert gegen das Abreißen der Quecksilbersäule, wenn der Dampf hindurchgetrieben wird. Nach diesem Verfahren ist es gewöhnlich möglich, eine Fraktion in  $R$  zu erhalten, deren Druck bei  $0^\circ$  identisch ist mit dem des reinen Materials, das man im Fraktionierungsapparat erhalten hat.

Das Rohr  $T$  dient dazu, dem System eine hinreichende Kapazität zu erteilen, um eine genaue Justierung des Manometers zu erlauben. Das Volumen dieser Kugel wird dem des Apparates zugefügt, indem man den Hahn  $S_{12}$  öffnet.  $Q R$  wird in eine Bad eingetaucht, dessen Temperatur man allmählich ansteigen läßt. Die Dampfspannung in  $R$  wird ausgeglichen durch Einlassen von Luft mittels des Hahnes  $S_{11}$ , und den Druck liest man auf dem Manometer  $W$  ab, wenn das Differentialmanometer  $Q$  gleichen Druck auf beiden Seiten zeigt.

**Monogerman,  $\text{GeH}_4$ .** Im Jahre 1923 isolierte und untersuchte man im Cornell-Laboratorium (VII) Digerman und Trigerman. Im Laufe dieser Untersuchung erhielt man auch etwa 2 Liter  $\text{GeH}_4$ . Eine genauere Untersuchung dieser Verbindung fand nicht statt, weil sie bereits hergestellt worden war von MÜLLER und SMITH<sup>1)</sup>, PANETH und SCHMIDT-HEBBEL<sup>2)</sup> und SCHENCK.<sup>3)</sup> Später (1924) wurden genaue Bestimmungen physikalischer Eigen-

<sup>1)</sup> MÜLLER und SMITH, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **44** (1922) 1909.

<sup>2)</sup> PANETH und SCHMIDT-HEBBEL, *Ber.* **55** (1922), 2615.

<sup>3)</sup> SCHENCK, *Rev. trav. chim.* **41** (1922), 569.

schaften unter Verwendung der großen uns zur Verfügung stehenden Menge gemacht, wobei wir die folgenden Ergebnisse erhielten (VIII).

Gasdichte von  $\text{GeH}_4$ : Litergewicht = 3,420 g; Flüssigkeitsdichte bei  $-142^\circ = 1,523 \text{ g/cm}^3$ . Schmelzpunkt:  $-165^\circ$ ; Siedepunkt  $-90^\circ$ .

#### Dampfdruck.

$-145,3^\circ$ 13,8	$-142,1^\circ$ 18,3	$-140,0^\circ$ 22,7	$-138,5^\circ$ 27,0	$-136,3^\circ$ 33,3	$-134,3^\circ$ 39,4	$-131,6^\circ$ 50,0 mm
$-129,3^\circ$ 63,3	$-126,6^\circ$ 81,6	$-124,7^\circ$ 92,6	$-123,0^\circ$ 106,1	$-118,0^\circ$ 148,1	$-115,1^\circ$ 178,8	$-111,3^\circ$ 224,9 mm
$-107,5^\circ$ 289,7	$-105,8^\circ$ 330,3	$-103,5^\circ$ 375,1	$-101,7^\circ$ 420,2	$-99,5^\circ$ 461,4	$-97,5^\circ$ 527,8	$-96,3^\circ$ 569,1 mm
	$-94,0^\circ$ 628,4	$-92,7^\circ$ 681,9	$-90,6^\circ$ 739,7	$-89,3^\circ$ 787,5 mm		

Die Verbindung ist bei Zimmertemperatur stabil und dissoziiert bei  $280^\circ$ .

**Digerman,  $\text{Ge}_2\text{H}_6$ .** Diese Verbindung wurde hergestellt durch fraktionierte Destillation eines Gemisches der Germaniumhydride (VII). Die Kugel  $B_1$  (Fig. 5) wurde durch Eintauchen in gekühltes Pentan auf  $-134^\circ$  gebracht,  $B_2$  umgab man mit flüssiger Luft, destillierte  $\text{GeH}_4$  ab und übertrug es von dem Apparat in Gasbehälter mit Quecksilber. Den Rückstand in  $B_1$  hielt man sodann auf  $-63^\circ$  (bei dieser Temperatur zeigt der Stoff nur einen geringen Dampfdruck) und destillierte die nächste Fraktion in der beschriebenen Weise nach  $B_2$  über. Ein kleiner flüssiger Rest blieb in  $B_1$ . Die Analyse der abdestillierten Fraktion wurde durch thermische Zersetzung ausgeführt, indem man sie durch ein Quarzrohr leitete und sowohl den Wasserstoff wie das Gewicht des im Rohre abgeschiedenen Germaniums bestimmte. Das Bogenspektrogramm des Germaniums zeigte, daß es sehr rein war und kein Arsen enthielt. Die Verbrennung des Wasserstoffs in einer Verbrennungspipette nach DENNIS zeigte eine Reinheit von 100%. Dieselben Prüfungen wurden auch mit den anderen Germaniumhydriden angestellt.

Eigenschaften: Gasdichte: Litergewicht = 6,7405. Flüssigkeitsdichte bei  $-109^\circ = 1,98 \text{ g/cm}^3$ . Schmelzpunkt  $-109^\circ$ ; Siedepunkt  $29^\circ$ .

#### Dampfdruck.

$-98,2^\circ$ 3,0	$-93,3^\circ$ 3,0	$-89,3^\circ$ 3,1	$-84,5^\circ$ 3,6	$-79,7^\circ$ 4,6	$-72,0^\circ$ 6,0	$-68,0^\circ$ 7,6	$-63,3^\circ$ 9,7 mm
$-58,7^\circ$ 12,4	$-53,5^\circ$ 15,9	$-49,0^\circ$ 20,3	$-45,2^\circ$ 25,1	$-44,0^\circ$ 31,4	$-37,5^\circ$ 39,2	$-34,0^\circ$ 48,4	$-31,0^\circ$ 58,9 mm
$-27,5^\circ$ 74,0	$-22,0^\circ$ 87,6	$-18,0^\circ$ 105,4	$-15,5^\circ$ 121,8	$-12,5^\circ$ 141,6	$-8,7^\circ$ 165,4	$-6,0^\circ$ 189,0	$0,0^\circ$ 243,1 mm

Die Verbindung dissoziiert bei etwa  $216^{\circ}$ . Beim Mischen mit Luft oder Sauerstoff bildet sich ein fester dunkelbrauner Stoff. Mit Wasser oder einer NaOH-Lösung tritt Zerfall ein.

**Trigerman,  $\text{Ge}_3\text{H}_8$ .** Der Rückstand in Kugel  $B_1$  von der Destillation des  $\text{Ge}_2\text{H}_6$  wurde bei  $-21^{\circ}$  destilliert (VII). Spuren einer schweren öligen Flüssigkeit blieben in der Kugel zurück; sie enthielt ohne Zweifel die höheren Homologen der Reihe. Die Analyse ergab die Zusammensetzung  $\text{Ge}_3\text{H}_8$ .

Eigenschaften: Gasdichte: Litergewicht = 10,035 g. Flüssigkeitsdichte = 2,20 g/cm<sup>3</sup>. Schmelzpunkt  $-105,6^{\circ}$ ; Siedepunkt  $110,5^{\circ}$ .

#### Dampfdruck.

2,4 <sup>0</sup>	10,0 <sup>0</sup>	17,8 <sup>0</sup>	21,7 <sup>0</sup>	25,3 <sup>0</sup>	30,0 <sup>0</sup>	35,2 <sup>0</sup>	39,9 <sup>0</sup>
15,5	21,3	29,3	34,4	39,9	50,9	60,9	74,4 mm
45,0 <sup>0</sup>	49,9 <sup>0</sup>	55,0 <sup>0</sup>	59,4 <sup>0</sup>	65,6 <sup>0</sup>	70,3 <sup>0</sup>	76,5 <sup>0</sup>	80,9 <sup>0</sup>
90,9	116,4	138,5	163,0	202,7	238,5	287,0	317,0 mm
86,5 <sup>0</sup>	90,3 <sup>0</sup>	94,7 <sup>0</sup>	99,5 <sup>0</sup>	104,0 <sup>0</sup>	108,5 <sup>0</sup>	109,7 <sup>0</sup>	111,5 <sup>0</sup>
373,0	429,2	483,3	545,6	620,4	712,4	739,9	773,4 mm

Die Verbindung dissoziiert bei etwa  $194^{\circ}$ . Sie wird von Sauerstoff der Luft schnell angegriffen; mit Wasser reagiert sie langsam.

Die Ausbeute an den drei Germaniumhydriden bei Herstellung auf Magnesiumgermanid war folgende:

Man erhielt aus 67,5 g Magnesiumgermanid 7,15 g Monogerman, 2,12 g Digerman und 0,43 g Trigerman. Diese Mengen entsprechen einem Gesamtgewicht von 9,21 g Germanium; die 67,5 g der Legierung enthielten 40,5 g Ge; demnach sind nur 22,7% des in der Legierung enthaltenen Germaniums in die Hydride umgewandelt und von diesem fand man 73,6% als Monogerman, 22% als Digerman und 1% als Trigerman.

Die Umwandlung von Germanium aus der Legierung in Germaniumhydride war den Mengen nach ganz ähnlich der Ausbeute an Siliciumhydriden von Stock aus Magnesiumsilicid.<sup>1)</sup> Wir haben nicht festgestellt, was aus den verbleibenden 77,3% des Germaniums geworden ist; möglicherweise sind Verbindungen analog der Silico-oxalsäure entstanden.

#### Organische Verbindungen von Germanium.

**Germaniumtetramethyl,  $\text{Ge}(\text{CH}_3)_4$ .** Diese Verbindung wurde hergestellt nach dem Verfahren von GRIGNARD unter Verwendung von  $\text{Mg}(\text{CH}_3)\text{Br}$  und  $\text{GeCl}_4$  (XVI). Der größere Teil des Produktes

<sup>1)</sup> STOCK u. SOMIESKI, *Ber.* 49 (1916), 111.

siedete bei  $43,2^{\circ}$  und wurde in den Vakuum-Fraktionierapparat gebracht. Er wurde hier weiter fraktioniert und die Teile, die praktisch dieselbe Dampfspannung bei  $0^{\circ}$  (139,3 mm) zeigten, wurden zur weiteren Untersuchung vereinigt.

Kohlenstoff und Wasserstoff in der Verbindung bestimmte man durch Verbrennung mit CuO im Luftstrom. Die benutzte Methode gab so ausgezeichnete Resultate und schien so gut geeignet für die Analyse von Flüssigkeiten mit verhältnismäßig niedrigen Siedepunkten, daß eine kurze Beschreibung gerechtfertigt erscheint.

Die Kugel *F* des Vakuum-Fraktionierapparats (Fig. 5) wurde ersetzt durch die Kugel *A* (Fig. 7) und die Probe von Germanium-tetramethyl in *A* hineindestilliert. Die Hähne von *A* wurden geschlossen und die Kugel sodann gewogen. Man befestigte sie an

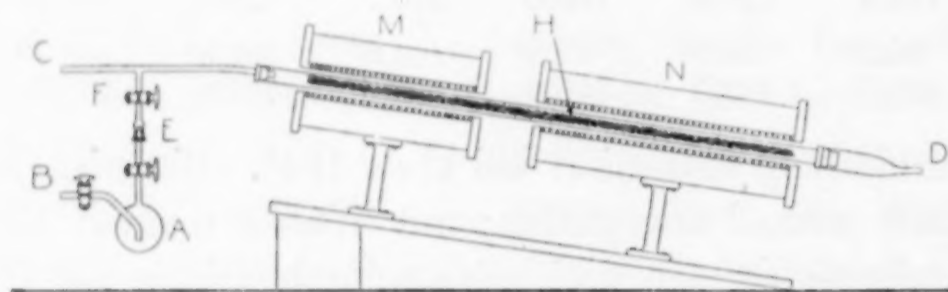


Fig. 7.

den Apparat, wie in Fig. 7 dargestellt, durch den Schliff *E*, der dieselben Abmessungen hat wie der Schliff *E* in Fig. 5. Das Verbrennungsrohr *H* aus Hartglas wurde mit Kupferoxyd gefüllt und durch zwei elektrische Verbrennungsöfen *N* und *M* erhitzt, die auf dem Rohr verschoben werden konnten. Die gewöhnlichen Absorptionsapparate wurden bei *D* angesetzt. Der Ofen wurde auf etwa  $150^{\circ}$  erhitzt und gereinigte Luft von *C* aus durch das Rohr geleitet. Dann stellte man die Heizung des Ofens *M* ab und brachte den Rohrteil in *N* auf Hellrotglut. Hierauf schloß man den Hahn jenseits *C* und öffnete *B*, worauf die gereinigte Luft langsam durch die Kugel *A* in das Verbrennungsrohr gezogen wurde. Dieser Luftstrom nahm den Dampf des Stoffes mit sich, welcher beim Eintritt in den Bereich des Ofens *N* verbrannte. Rückexplosion des Gemisches von Alkyldampf und Luft wurde verhindert durch eine Schicht von kaltem, enggepackten Kupferoxyd in *M*. Wenn alles Material aus *A* entfernt war, wurde auch der Ofen *M* erhitzt und die Verbrennung in der üblichen Weise beendet. Die Genauigkeit des Verfahrens ergibt sich aus den Resultaten für Kohlenstoff und

Wasserstoff in  $\text{Ge}(\text{CH}_3)_4$ . Für C: berechnet 36,17%, gefunden 36,17%; für H: berechnet 9,11%, gefunden 9,09 und 9,15%.

Eigenschaften: Gasdichte: Litergewicht = 5,934 g. Flüssigkeitsdichte 1 g/cm<sup>3</sup>. Schmelzpunkt  $-88^\circ$ ; Siedepunkt  $43,4^\circ$ .

#### Dampfdruck.

$-89,2^\circ$	$-79,1^\circ$	$-64,8^\circ$	$-49,0^\circ$	$-40,0^\circ$	$-29,5^\circ$	$-21,8^\circ$	$-12,4^\circ$
0,0	0,8	2,3	7,0	11,8	24,3	41,4	73,2 mm
$9,6^\circ$	$0,0^\circ$	$9,3^\circ$	$21,4^\circ$	$30,1^\circ$	$39,7^\circ$	$41,8^\circ$	$43,0^\circ$
87,9	139,3	209,5	342,3	473,2	679,5	718,6	749,3 mm
$46,5^\circ$							
838,6 mm							

Germaniumtetramethyl ist eine farblose ölige Flüssigkeit. Sie hat einen angenehmen, süßlichen Geruch, der etwas an den von Chloroform erinnert, aber ganz anders ist als der von  $\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ . Es wird von Oxydationsmitteln leichter angegriffen, als Germaniumtetraäthyl. Salpetersäure greift es bei  $0^\circ$  langsam an. Chlor wirkt darauf in der Kälte schnell ein. Brom greift langsam an und Jod schien während 48 Stunden keine Einwirkung auszuüben. Es löst sich ohne Zersetzung in Alkohol, Äther und Benzin.

**Germaniumtetraäthyl,  $\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ .** Diese Verbindung wurde zuerst hergestellt durch Einwirkung von Zinkäthyl auf  $\text{GeCl}_4$  (IX).

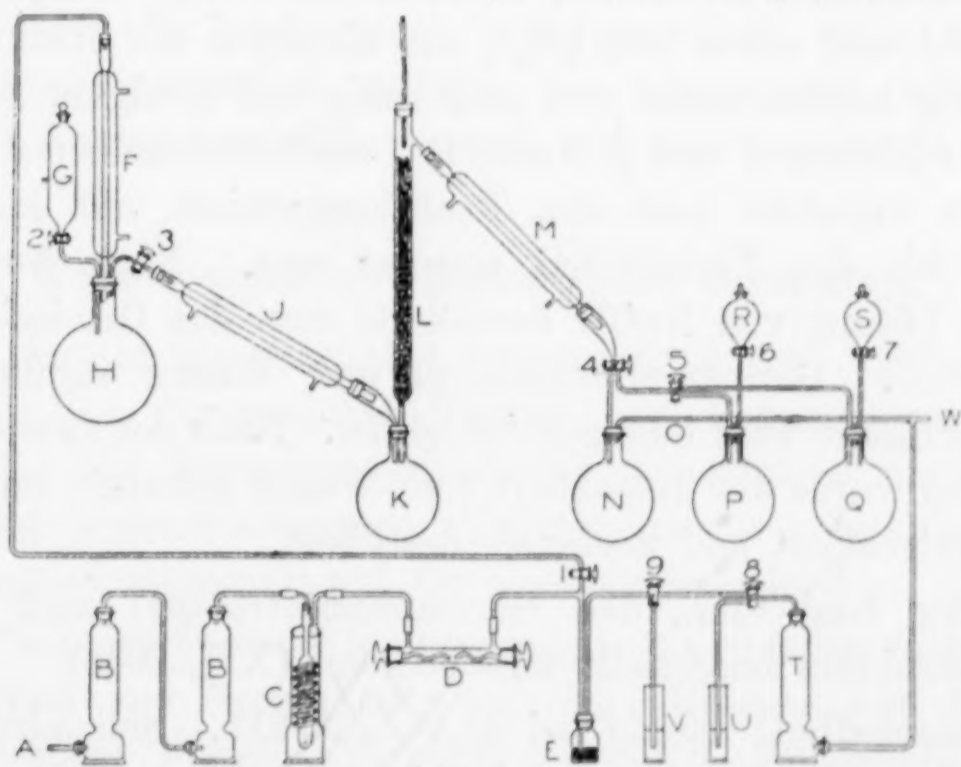


Fig. 8.

Man bereitete Zinkdiäthyl, reinigte es und ließ es auf  $\text{GeCl}_4$  in dem in Fig. 8 dargestellten geschlossenen Apparat einwirken. Die Reaktion war die von LACHMAN<sup>1)</sup> benutzte, bei welcher Äthyl-

<sup>1)</sup> LACHMAN, *Amer. Chem. Journ.* **24** (1900), 36.

jodid mit einem Zinkkupferpaar bei 100° erhitzt wird. Um eine hinreichende Oberfläche zwischen dem Metall und dem Äthyljodid zu erhalten, war LACHMAN genötigt, dünne Schichten des Metallpaares auf den Böden einer Anzahl von Erlenmeyerkolben auszubreiten. Er goß das entstehende Zinkäthyl unter einer Atmosphäre von CO<sub>2</sub> von einem Behälter in den anderen. Wir stellten eine ausreichende Berührungsfläche zwischen dem Metallpaar und dem Äthyljodid her, indem wir das feingepulverte Metall mit der gleichen Menge von trockenem Sand mischten. 1 kg des Gemisches wurde in den Kolben *H* gebracht. Das Äthyljodid kam in *G* und dann wurde der ganze Apparat mit trockenem CO<sub>2</sub> gefüllt. Hierauf ließ man das Äthyljodid nach *H* auf das Metallpaar fließen. Nachdem die erste Stufe der Reaktion  $\text{Zn} + \text{C}_2\text{H}_5\text{J} = \text{ZnC}_2\text{H}_5\text{J}$  vor sich gegangen war, erhitzte man den Inhalt des Kolbens, um die Bildung von Zinkdiäthyl vor sich gehen zu lassen. Dies wurde dann durch fraktionierte Destillation mit der Säule *L* gereinigt. Den ersten, unreinen Teil sammelte man in *M* und die späteren Teile in *T* und *Q*. Kein Nebel und keine Abscheidung von Zinkoxyd zeigte sich an irgendeinem Teile des Apparates.

Germaniumtetrachlorid wurde in *P* und *Q* eingeführt durch die Scheidetrichter *R* und *S*; man versetzte das GeCl<sub>4</sub> mit etwas Zinkchlorid und etwas Ge(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> zur Katalyse der Reaktion. Die Einwirkung begann sofort und ging ruhig und stetig zu Ende. Der Inhalt der Kolben *P* und *Q* wurde in Destillationskolben übergeführt und dann versetzte man das Reaktionsgemisch mit kleinen Eisstücken, bis das Zinkdiäthyl zersetzt war. Nach Zusatz einer 10%igen Lösung von NaOH destillierte man das Gemisch in einem Dampfstrom. Germaniumtetraäthyl und Wasser sammelten sich in der Vorlage in zwei flüssigen Schichten. Nach der zweiten Dampfdestillation wurde das Tetraäthyl vom Wasser getrennt, mit Calciumchlorid getrocknet und nochmals destilliert.

Später fand man, daß Germaniumtetraäthyl auch nach der Grignardreaktion hergestellt werden kann (XII, 2043).

Eigenschaften: Dichte bei 24,5° = 0,9911. Schmelzpunkt 90°; Siedepunkt 163,5°. Molekulargewicht nach der Gefrierpunktserniedrigung in Benzol: berechnet 188,76, gefunden 188,42.

#### Brechungsindex.

Temperatur . . .	17,5°	30°	45°	61°
n. . . . .	1,443	1,439	1,430	1,422

Dampfdichte: Diese Größe war bestimmt worden von VICTOR MEYER unter Benutzung einer ihm von WINKLER übergebenen Probe. MEYER fand 8,50, während sich 6,51 berechnet. WINKLER's Probe war ohne Zweifel unrein, weil er das Germaniumalkyl mit Äther auszog, welcher in das Produkt verschiedene Verunreinigungen hineinbringen konnte, die mit  $\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  übergehen, wenn man mit Dampf destilliert. Die Bestimmung des reinen Stoffes mit dem nach WEISER<sup>1)</sup> veränderten VICTOR-MEYER-Apparat ergab die Werte 6,53, 6,54 und 6,64.

Germaniumtetraäthyl ist eine farblose, ölige Flüssigkeit mit einem angenehmen, charakteristischen Geruch, der etwas an die leichten Paraffinkohlenwasserstoffe erinnert. Es löst sich sehr wenig in Wasser, ist aber ohne Zersetzung in verschiedenen organischen Lösungsmitteln löslich. Chlor wirkt darauf bei Zimmertemperatur langsam ein und schnell bei 90°. Brom löst sich zuerst in dem Alkyl und reagiert dann damit unter Bildung eines dunkelgefärbten Niederschlages. Jod löst sich im Alkyl unter Bildung einer schön purpurfarbigen Lösung, die sich nach einigen Tagen zersetzt. Germaniumtetraäthyl ist schwierig oxydierbar und wird nur langsam zersetzt, selbst bei Siedetemperatur durch alkalisches Wasserstoffperoxyd von 3% oder 30% sowie durch rauchende Salpetersäure. Es wird jedoch völlig oxydiert, wenn man es in rauchender Salpetersäure auflöst, die Lösung mit n/3-Schwefelsäure und Ammoniumsulfat versetzt und das Gemisch siedet.

### Weitere organische Derivate von Germanium.<sup>2)</sup>

Eine Anzahl symmetrischer tetrasubstituierter, organischer Verbindungen des Germaniums wurden aus Germaniumtetrachlorid hergestellt. Die Tetraalkylderivate können erhalten werden durch Einwirkung organometallischer Verbindungen (wie Zinkdiäthyl oder Äthyl-Magnesiumbromid) auf Germaniumtetrachlorid.

Die Tetraarylderivate können aus Germaniumtetrachlorid nach der Reaktion von FITTIG oder mit dem Reagens von GRIGNARD erhalten werden. Für diese Verbindungen gab die FITTIG'sche Reaktion gewöhnlich etwas bessere Resultate.

---

<sup>1)</sup> WEISER, *Journ. phys. Chem.* **20** (1916), 532.

<sup>2)</sup> Die Übersicht über die Eigenschaften dieser Verbindungen wurde freundlichst zusammengestellt von meinem Kollegen Prof. J. R. JOHNSON.

## Symmetrische Germaniumverbindungen der aliphatischen Reihe.

	Schmelzpunkt in °	Siedepunkt in °	Dichte	Brechungsindex	Andere Eigenschaften
$\text{Ge}(\text{CH}_3)_4$ . . . .	—88	+43,4 760 mm	$d_{20}^{20} 1,00$	$n_{23.5}^{23.5} 1,3868$	Farblose Flüssigkeit, angenehmer Geruch.
$\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ . . . .	—90	163,5 760 mm	$d_{24.5}^{24.5} 0,9911$	$n_{24.5}^{24.5} 1,441$	„
$\text{Ge}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_4$ . . .	—73	225 746 mm	$d_{20}^{20} 0,9539$	$n_{20}^{20} 1,449$	„
$\text{Ge}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4$ . . .	—	178—180 33 mm	—	—	„
$\text{Ge}(\text{iso-C}_5\text{H}_{11})_4$ . .	—	163—164 10 mm	$d_{20}^{20} 0,9147$	$n_{20}^{20} 1,456$	„

## Symmetrische Germaniumverbindungen der aromatischen Reihe.

	Schmelzpunkt in °	
$\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ . . . . .	225—226	a) aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ und $\text{GeCl}_4$ , b) aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ , $\text{GeCl}_4$ und Na.
$\text{Ge}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_4$ . . . . .	224	a) aus $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{MgBr}$ und $\text{GeCl}_4$ , b) aus $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ , $\text{GeCl}_4$ und Na.
$\text{Ge}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_4$ . . . . .	107—108	aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{MgBr}$ und $\text{GeCl}_4$ .
$\text{Ge}(\text{p-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H})$ . .	—	aus rauchender Schwefelsäure und $\text{Ge}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_4$ ; isoliert als Ba-Salz.

Unsymmetrische organische Derivate von Germanium wurden erhalten aus Triphenyl-Germaniumhaliden durch Behandlung mit einem geeigneten Grignardreagens. Die folgenden unsymmetrischen Substitutionsprodukte sind gewonnen worden.

	Schmelzpunkt in °	
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeBr}$ . . . . .	134	aus $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Ge}$ und $\text{Br}_2$ in Äthylen-dibromidlösung.
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeCl}$ . . . . .	117—118	aus Triphenylgermaniumoxyd u. $\text{HCl}$ .
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Ge}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)$ . .	123—124	aus $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeBr}$ u. $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{MgBr}$ .
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Ge}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)$ .	158—159	aus $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeBr}$ u. $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{MgBr}$ .
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Ge}[\text{p-C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]$	140—141	aus $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeBr}$ , $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{Br}$ u. Na, in Xylol.
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeC}_2\text{H}_5$ . . . . .	75—76	aus $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeBr}$ und $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ .

Eine Anzahl von organischen Monosubstitutionsprodukten der Germansäure wurden hergestellt durch Einwirkung von Germaniumtetrachlorid auf gewisse disubstituierte organische Quecksilberverbindungen und darauf folgende Hydrolyse der entstehenden Zwischenprodukte mit Wasser. Die analytischen Ergebnisse zeigten, daß die Produkte Anhydride von monosubstituierten Germansäuren waren. Diese Verbindungen sind farblose, feste Stoffe, die sich in Wasser oder organischen Lösungsmitteln nicht lösen. Sie lösen sich aber in wäßrigen Alkalien und werden aus diesen durch Kohlendioxyd wieder ausgefällt.

#### Substituierte Germanianhydride.

$(\text{C}_6\text{H}_5\text{GeO})_2\text{O}$ . . . . .	Einwirkung von $\text{GeCl}_4$ auf $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Hg}$ , und Behandlung mit Wasser.
$(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{GeO})_2\text{O}$ . . .	Einwirkung von $\text{GeCl}_4$ auf $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Hg}$ , und Behandlung mit Wasser.
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{GeO})_2\text{O}$ . . . .	Einwirkung von $\text{GeCl}_4$ auf $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{Hg}$ , und Behandlung mit Wasser.
$[\text{p}-(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{GeO}]_2\text{O}$ .	Erhitzen von $\text{GeCl}_4$ und Dimethylanilin, und Behandlung mit Wasser.

#### Allgemeine Bemerkungen.

Diese Untersuchungen in ihrem bisherigen Umfang zeigen, daß die Eigenschaften des Germaniums und seiner Verbindungen mit seiner Stellung in der vierten Gruppe in Übereinstimmung sind.

Metallisches Germanium ist in mancher Beziehung dem Silicium ähnlich, etwa in der Sprödigkeit, dem hohen Schmelzpunkt, der Widerstandsfähigkeit gegen Mineralsäuren und Alkalilösungen. Wie Zinn aber ist es deutlich metallisch und zeigt ausgesprochene Kristallisation. Das beste Lösungsmittel für metallisches Germanium, das man bisher gefunden hat, ist Wasserstoffperoxyd.

Wie nach seiner Stellung im System zu erwarten war, zeigt Germanium verschiedene Wertigkeitsstufen in seinen Verbindungen, eine Eigenschaft, die in jeder Gruppe mit der Atomnummer des Elements steigt. Mit Ausnahme von Kohlenmonoxyd und Siliciummonosulfid sind zweiwertige Verbindungen der ersten beiden Elemente der vierten Gruppe entweder nicht bekannt oder ihre Existenz ist nicht hinreichend sicher nachgewiesen. Während aber die Elemente mit niedriger Atomnummer in dieser Gruppe vorwiegend zur Bildung von Verbindungen höherer Valenz neigen, beginnt die Zweiwertigkeit deutlich aufzutreten beim Germanium und ebenso

wie in der fünften Gruppe zeigen die Verbindungen der niederen Wertigkeitsstufe zunehmende Beständigkeit mit Zunahme der Atomnummer des Elementes. Germaniummonoxyd ist leicht herzustellen, ziemlich beständig an der Luft, deutlich basisch, reagiert mit den Halogenwasserstoffsäuren unter Bildung von Dihaliden und reduziert schnell sowohl Wasserstoffperoxyd wie Kaliumpermanganat. Die Monoxyde von Zinn und Blei sind stabiler als das niedere Oxyd von Germanium; während aber das Stannoion,  $\text{Sn}^{++}$ , reduzierende Eigenschaften zeigt, ist dies beim Bleiion  $\text{Pb}^{++}$  nicht mehr der Fall.

Die Dihalide von Germanium (XXIV) sind nicht schwierig herzustellen, aber sie sind weniger stabil als die entsprechenden Verbindungen von Zinn und Blei. Verbindungen des Siliciums und Kohlenstoffs dieser Art sind nicht bekannt. Diese Germaniumdihalide vereinigen sich leicht mit den freien Halogenen unter Bildung der entsprechenden Tetrahalide. Diese Reaktion erfolgt auch beim Stannochlorid, aber nicht beim Bleidichlorid. Andererseits zeigt sich eine Ähnlichkeit zwischen Germanium einerseits und Silicium und Kohlenstoff andererseits darin, daß die Germaniumdihalide sich leicht mit gasförmigem Halogenwasserstoff zu Verbindungen vom Typus  $\text{GeHX}_3$  vereinigen, die beim Zinn und Blei nicht vorhanden sind, vielleicht mit Ausnahme von  $\text{SnJ}_2 \cdot \text{HJ}$ , dessen Existenz im festen Zustand durch indirekte Analyse angedeutet ist, obwohl sich die Verbindung als instabil erwies. Ähnlich bildet Germanium ein stabiles Monosulfid, ein Typus, der beim Blei und Zinn wohl bekannt ist, während  $\text{SiS}$  nur schwer darstellbar und  $\text{CS}$  überhaupt noch nicht hergestellt worden ist.

Die Verbindungen des vierwertigen Germaniums, soweit sie bisher isoliert sind, ähneln durchaus denen des Siliciums und dies gilt besonders für die nichtpolaren Verbindungen mit Wasserstoff und den Halogenen.

Hydratisches Germaniumdioxyd bildet sich, wenn das Tetrachlorid durch Wasser zersetzt wird, und das Produkt ist ebenso wie hydratisches Siliciumdioxyd in Wasser etwas löslich. Germaniumdioxyd wird bei hohen Temperaturen durch Wasserstoff reduziert und unterscheidet sich in dieser Beziehung von Siliciumdioxyd, ähnelt dagegen den Metalloxyden der ungeraden Reihen von MENDELEJEFF's Tabelle unter der Reihe 3. Wie Siliciumdioxyd schmilzt auch Germaniumdioxyd bei erhöhter Temperatur zu einer klaren, glasähnlichen Form; es ließen sich auch Gläser verschiedener Zu-

sammensetzungen herstellen, in denen das Siliciumdioxid durch Germaniumdioxid ersetzt ist.

Germaniumdioxid unterscheidet sich scharf von den entsprechenden Oxyden des Siliciums und Zinns darin, daß es beim Erhitzen mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure schnell und vollständig in Germaniumtetrachlorid verwandelt wird.

Germaniumdisulfid wird aus seinen Lösungen durch Schwefelwasserstoff gefällt, da aber das Sulfid in Wasser ganz löslich ist so erfolgt eine Fällung vollständig nur, wenn die Säurekonzentration hoch ist.

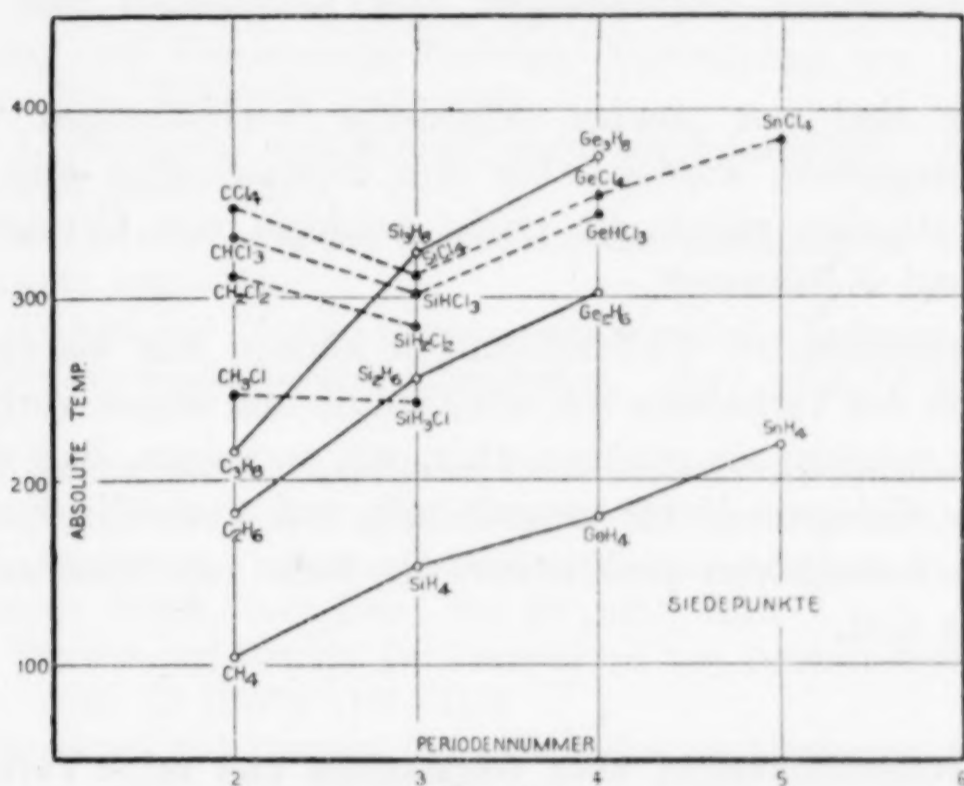


Fig. 9.

Die Tetrahalogenide der Elemente Kohlenstoff bis Blei in der vierten Gruppe zeigen allmählich abnehmende Stabilität mit Zunahme der Atomnummer des Elementes, z. B. ist Kohlenstofftetrachlorid ein sehr stabiler Stoff, während Bleitetrachlorid leicht in Bleidichlorid und Chlor zerfällt und sich bei 105° explosionsartig zersetzt. Die Tetrahalogenide von Germanium erhält man leicht durch die Einwirkung von Halogen auf Germaniummetall, wenn gleich Tetrafluorid und Tetrachlorid zweckmäßiger nach anderen Verfahren, die bereits beschrieben sind, gewonnen werden. Die Stabilität dieser vier Tetrahalide nimmt mit steigender Atomnummer des Halogens ab; Germaniumtetrachlorid dissoziiert nicht bei 950°, während Germaniumtetrajodid bereits bei 440° in Germaniumdijodid und Jod zerfällt. Diese Eigenschaft wird auch weiter erkennbar durch die schwierige Reduzierbarkeit des Germanium-

tetrachlorids mit verschiedenen Reduktionsmitteln, die leicht vierwertiges in zweiwertiges Zinn verwandeln.

Eine weitere Ähnlichkeit der nichtpolaren Verbindungen des Germaniums mit denen von Silicium und Kohlenstoff zeigt sich bei den Hydriden des Typus  $\text{Ge}_n\text{H}_{2n+2}$ . Zinn und Blei zeigen nur geringe Tendenz zur Bildung analoger Hydride. Monogerman, Digerman und Trigerman sind dargestellt worden; höhere Glieder der Reihe sind unzweifelhaft vorhanden. Die Übereinstimmung dieser Germaniumverbindungen mit der Stellung des Elementes in der Gruppe zeigt sich bei Vergleich ihrer Siedepunkte mit denen der entsprechenden Verbindungen von Kohlenstoff und Silicium, Fig. 9.

Bisher sind nur wenige organische Verbindungen von Germanium hergestellt worden, aber ihre Eigenschaften und die Darstellungsmethoden zeigen die große Analogie von Germanium mit Silicium und Kohlenstoff.

Die geschilderten Untersuchungen können nur als ein Anfang im Studium des Verhaltens von Germanium und seinen Verbindungen betrachtet werden; sie genügen aber, um zu zeigen, daß dieses Gebiet reiche Gelegenheit für ausgedehnte und wertvolle Forschungen bietet, die sowohl von praktischer wie auch von wissenschaftlicher Bedeutung sind.

### Unsere Veröffentlichungen über Germanium und seine Verbindungen.

I. DENNIS und PAPISH, Extraktion von germaniumhaltigem Zinkoxyd. Nichtvorkommen im Samarskit. *Journ. Amer. Chem. Soc.* **43** (1921), 2131; Vorkommen; Herstellung aus germaniumhaltigem Zinkoxyd; Nichtvorkommen im Samarskit. *Z. anorg. u. allg. Chem.* **120** (1921), 1.

II. PAPISH, Die Identifizierung von Germanium durch sein sichtbares Bogenspektrum. *Z. anorg. u. allg. Chem.* **122** (1922), 262.

III. DENNIS und HANCE, Germaniumtetrabromid und Germaniumtetrachlorid. *Journ. Amer. Chem. Soc.* **44** (1922), 299.

IV. DENNIS und HANCE, Germaniumtetrajodid. *Journ. Amer. Chem. Soc.* **44** (1922), 2854.

V. DENNIS und JOHNSON, Extraktion von germaniumhaltigem Zinkoxyd. Direkte Darstellung von Germaniumdioxyd frei von Arsen. Auffindung kleiner Mengen von Arsen in Germaniumdioxyd. *Journ. Amer. Chem. Soc.* **45** (1923), 1380.

VI. DENNIS, TRESSLER und HANCE. Metallisches Germanium. Reduktion von Germaniumdioxyd. Herstellung von geschmolzenem Germanium. Physikalische und chemische Eigenschaften. *Journ. Amer. Chem. Soc.* **45** (1923), 2033.

VII. DENNIS, COREY und MOORE, Die Hydride von Germanium. *Journ. Amer. Chem. Soc.* **46** (1924), 657.

VIII. COREY, LAUBENGAYER und DENNIS, Die physikalischen Eigenschaften von Monogerman. *Journ. Amer. Chem. Soc.* **47** (1925), 112.

IX. DENNIS und HANCE, Germaniumtetraäthyl. Darstellung und Reinigung von Zinkdiäthyl. Verbrennungsanalyse von kohlenstoff-wasserstoffhaltigen Flüssigkeiten. *Journ. Amer. Chem. Soc.* **47** (1925), 370.

X. JOHNSON und DENNIS, Die Bestimmung von Germanium. *Journ. Amer. Chem. Soc.* **47** (1925), 790.

XI. DENNIS und LAUBENGAYER, Germaniumgläser. *Journ. Amer. Chem. Soc.* **47** (1925), 1945.

XII. TABERN, ORNDORFF und DENNIS, Tetraalkyl- und Tetraarylverbindungen von Germanium. Germaniumtetraäthoxyl. *Journ. Amer. Chem. Soc.* **47** (1925), 2039.

XIII. LAUBENGAYER und COREY, Veränderte Form des Vakuumapparates zur Reinigung und Untersuchung flüchtiger Verbindungen von Germanium. *Journ. phys. Chem.* **30** (1926), 1043—1046.

XIV. LAUBENGAYER und TABERN, Germaniumtetrachlorid. *Journ. phys. Chem.* **30** (1926), 1047—1048.

XV. DENNIS, ORNDORFF und TABERN, Germaniumchloroform. *Journ. phys. Chem.* **30** (1926), 1049—1054.

XVI. DENNIS und HANCE, Germaniumtetramethyl. Verbrennungsanalyse von kohlenstoff-wasserstoffhaltigen Flüssigkeiten. *Journ. phys. Chem.* **30** (1926), 1055—1059.

XVII. DENNIS und LAUBENGAYER, Geschmolzenes Germaniumdioxyd und einige Germaniumgläser. *Journ. phys. Chem.* **30** (1926), 1510—1526.

XVIII. ORNDORFF, TABERN und DENNIS, Weitere organische Verbindungen von Germanium. *Journ. Amer. Chem. Soc.* **49** (1927), 2512.

XIX. BREWER und DENNIS, Der Dampfdruck von Germaniumtetrabromid. *Journ. phys. Chem.* **31** (1927), 1101—1105.

XX. TRESSLER und DENNIS, Darstellung von geschmolzenem Germanium unmittelbar aus geschmolzenem Germaniumdioxyd. *Journ. phys. Chem.* **31** (1927), 1429—1432.

XXI. DENNIS und LAUBENGAYER, Germaniumtetrafluorid. *Z. physikal. Chem.* **130** (1927), 520.

XXII. BREWER und DENNIS, Die Dihalide von Germanium. *Journ. phys. Chem.* **31** (1927), 1526—1538.

XXIII. DENNIS und JOSEPH, Germaniummonosulfid. *Journ. phys. Chem.* **31** (1927), 1716—1718.

XXIV. BREWER, Die Dihalide von Germanium, Zinn und Blei. *Journ. phys. Chem.* **31** (1927), 1817—1823.

XXV. PAPISH, BREWER und HOLT, Nachweis und Bestimmung von Germanium durch das Bogenspektrum. Vorkommen von Germanium in einigen Zinnmineralien. Enargit als mögliche Germaniumquelle. *Journ. Amer. Chem. Soc.* **49** (1927), 3028.

*Ithaca, New-York, Cornell University, Department of Chemistry.*

Bei der Redaktion eingegangen am 18. März 1928.

## Über Holzkohle als Adsorptionsmittel für Gase.

Von A. MAGNUS, E. SAUTER und H. KRATZ.

Mit 2 Figuren im Text.

In einer Arbeit mit dem gleichen Titel hat der eine von uns<sup>1)</sup> die merkwürdigen Anomalien besprochen, die bei der Adsorption von Kohlendioxyd an Holzkohle bei sehr niedrigen Gleichgewichtsdrücken beobachtet werden. Diese Anomalien bestehen darin, daß die Isothermen im Gebiete geringer adsorbierter Gasmengen abnorm stark gekrümmt sind, anstatt in gerade Linien überzugehen, wie es theoretisch zu erwarten ist. Eine Messung<sup>2)</sup> oder Berechnung der Adsorptionswärmen in demselben Druckgebiet läßt als Ursache ein mit abnehmendem Gleichgewichtsdruck sehr schnell wachsendes Adsorptionspotential erkennen. Auch die kürzlich veröffentlichten Messungen von POLANYI<sup>3)</sup>, der die Adsorption von Schwefeldioxyd an Holzkohle untersuchte, zeigen ein ganz ähnliches Bild.

Die erwähnte Anomalie, die eine starke Abhängigkeit von der Vorbehandlung der Kohle zeigt, derart, daß langdauernde Erhitzung der Kohle auf hohe Temperatur im Vakuum die genannte Erscheinung besonders stark hervortreten läßt, wurde in der eingangszitierten Arbeit durch die Annahme zu deuten versucht, daß durch allmähliche chemische Zersetzung noch vorhandener Verbindungen eine Aufrauhung der Oberfläche herbeigeführt wird, wodurch feine Löcher entstehen, in denen ein gesteigertes Adsorptionspotential zu erwarten ist. Eine vereinfachte mathematische Behandlung des Problems zeigte die Möglichkeit dieser Deutung.

In Wirklichkeit dürften die Verhältnisse aber, wie unsere neuesten Untersuchungen zeigen, erheblich einfacher liegen. Wird nämlich die Holzkohle sehr sorgfältig mit Salzsäure ausgekocht, und dann durch häufiges Auswaschen mit kochendem Wasser gründlich gereinigt, so verschwinden die genannten Anomalien vollständig und man erhält bei niedrigen Drücken eine ausgesprochene lineare Ab-

<sup>1)</sup> A. MAGNUS, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 155 (1926), 220.

<sup>2)</sup> A. MAGNUS u. W. KÄLBERER, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 164 (1927), 345.

<sup>3)</sup> M. POLANYI u. K. WELKE, *Z. phys. Chem.* 132 (1928), 371.

hängigkeit der adsorbierten Menge vom Gleichgewichtsdruck, also eine Erfüllung der Forderung des HENRY'schen Gesetzes. In Fig. 1 sind die Isothermen an gewöhnlicher Holzkohle, in Fig. 2 dieselben Isothermen an der gleichen Kohle nach sorgfältiger Reinigung dargestellt. Die Aufnahmefähigkeit der letzteren ist, wie die Kurvenbilder erkennen lassen, bei gleichen Versuchsbedingungen erheblich geringer als die der ungereinigten Kohle.

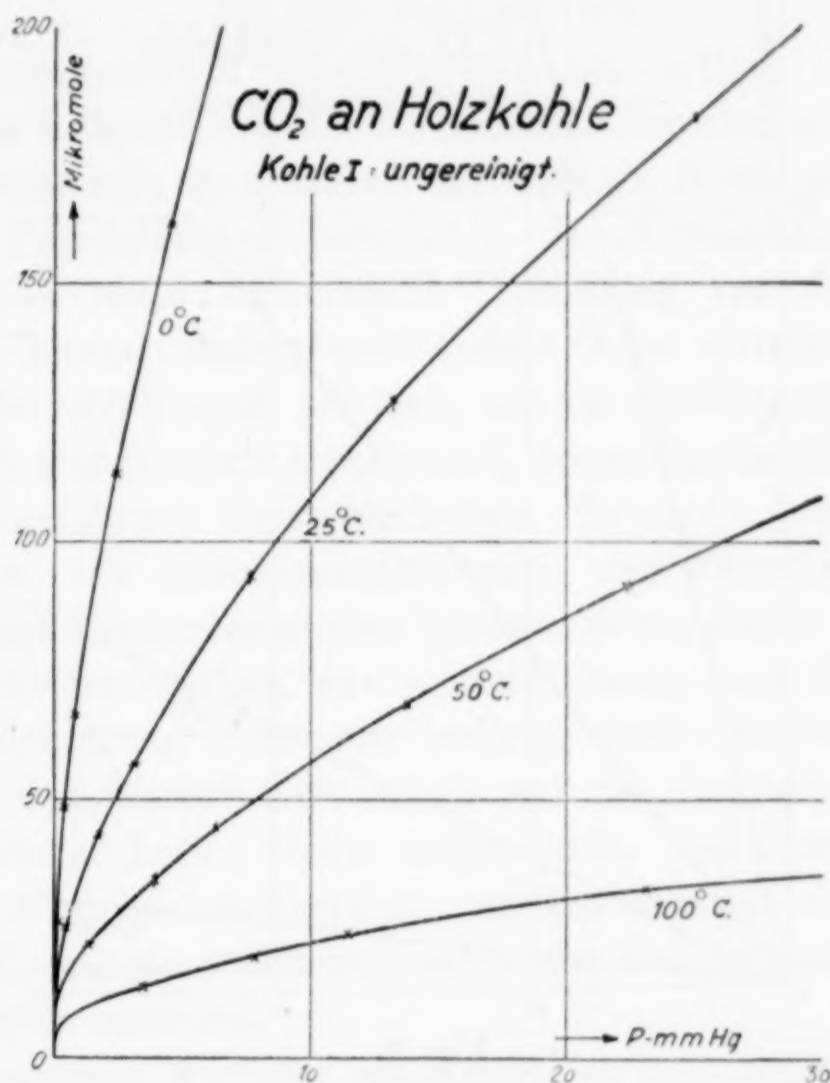


Fig. 1.

Diese Versuche lassen, wie es scheint, nur eine einzige Deutung zu. Man muß wohl annehmen, daß die gewöhnliche Kohle eine gewisse Menge zersetzlicher Metallverbindungen, wahrscheinlich in Form von Alkali- und Erdalkalicarbonaten enthält, die durch Erhitzung im Vakuum zersetzt und bei Zulassen von Kohlensäure wieder regeneriert werden. Die Metalloxyde sind also hier die Stellen hohen Adsorptionspotentials, wobei es sich allerdings nicht um eine Adsorption, sondern in Wirklichkeit um die Bildung einer chemischen Verbindung handelt.

Auffällig bleibt es, daß die Adsorptionsversuche mit ein und derselben in bestimmter Weise vorbehandelten Kohle so gut reproduzierbar waren und daß sich auch dann, wenn eine erst schwach er-

wärmte Kohle nachher höher erhitzt wurde, die nunmehr geänderten Versuchsergebnisse sich wieder gut reproduzieren ließen. Es ist zu vermuten, daß ein einmal zersetztes und dann durch Kohlensäureaufnahme regeneriertes Carbonat sich leichter wieder zersetzen läßt als das ursprünglich vorhandene, das wohl eine kristallinische Struktur besitzt.

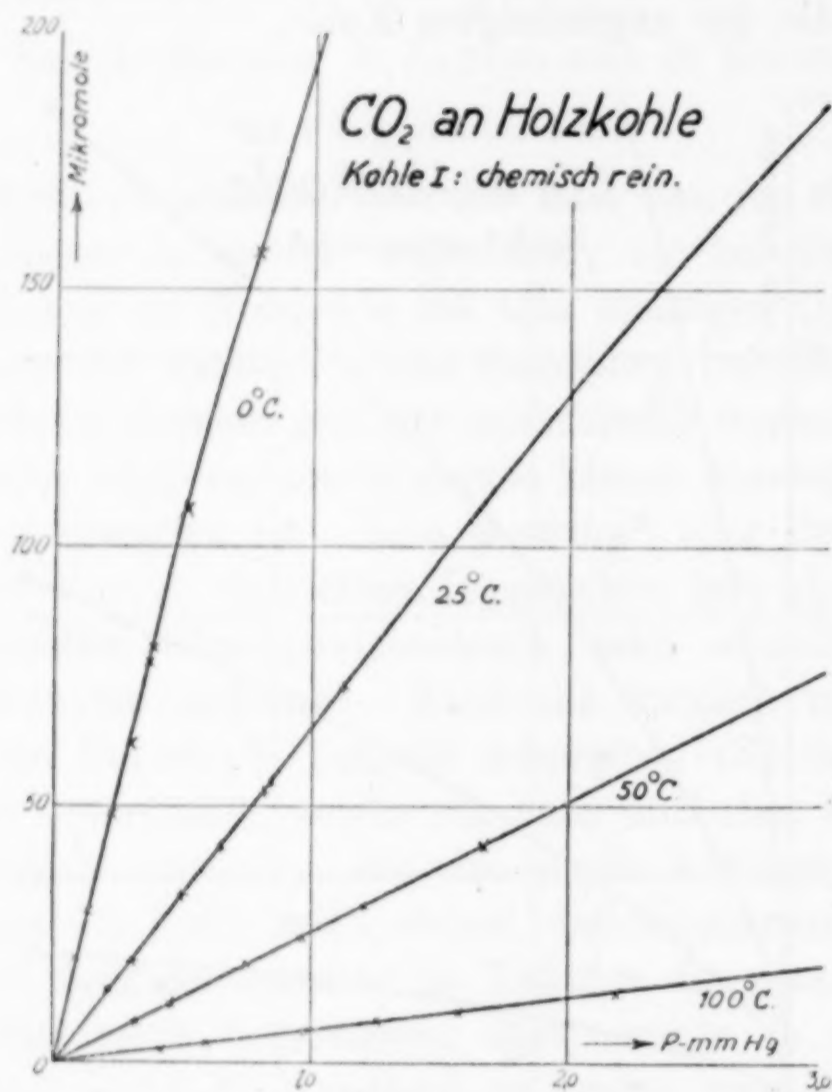


Fig. 2.

Die Versuche, die noch nicht abgeschlossen sind, lassen bis jetzt erkennen, daß die Adsorptionswärme für Kohlendioxyd an Kohle sich von derjenigen für Kohlendioxyd an Kieselsäuregel im Gebiete des HENRY'schen Gesetzes bei derselben Temperatur nicht sehr stark unterscheidet. Erstere dürfte um einige 100 Calorien größer sein als letztere. Die Natur des Adsorptionsmittels scheint hiernach eine ziemlich untergeordnete Rolle zu spielen. Die Temperaturabhängigkeit der Adsorptionswärme ist bei beiden Adsorptionsmitteln ungefähr die gleiche.

*Frankfurt a. M., Institut für Physikalische Chemie der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Juni 1928.

## Über die Oxydation des Ferrohydroxyds an der Luft.

VON ALFONS KRAUSE.

Mit einer Figur im Text.

Das Ferrohydroxyd oxydiert sich bekanntlich leicht an der Luft. In den Lehrbüchern der Chemie sind darüber meist nur kurze Angaben vorhanden; man nimmt an, daß als Endprodukt der Oxydation das Ferrihydroxyd entsteht.<sup>1)</sup> In Wirklichkeit ist jedoch diese Reaktion nicht so einfach. Abhängig von den Versuchsbedingungen kann nämlich vollständige oder unvollständige Oxydation des Ferrohydroxyds erfolgen, wie es die Untersuchungen von P. FIREMAN<sup>2)</sup> und SUSUMU MIYAMOTO<sup>3)</sup>, sowie die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Versuche zeigen. FIREMAN beobachtete, daß abhängig von den Fällungsbedingungen des Ferrohydroxyds verschiedenfarbige Körper entstehen können, deren Farbe von gelb über braun bis schwarz variiert, was seiner Meinung nach durch den verschiedenen Gehalt an Ferrioxyd bedingt wird. SUSUMU MIYAMOTO untersuchte den Einfluß von Alkali auf die Oxydation des Ferrohydroxyds durch Luft. Dabei zeigte sich, daß Natriumhydroxyd die Oxydation nicht beschleunigt, sondern hemmt, obwohl mit zunehmender Hydroxylionenkonzentration das Reduktionsvermögen des Ferrohydroxyds zunimmt.

Die hemmende Wirkung von Alkali ist zunächst unverständlich, wenn man bedenkt, daß die Oxydation des Ferrohydroxyds zu Ferrihydroxyd mit einem Potentialsturz verbunden ist.<sup>4)</sup> Bekanntlich ist das Ferrohydroxyd in Wasser löslicher als das Ferrihydroxyd.<sup>5)</sup> Bei

<sup>1)</sup> Vgl. FR. EPHRAIM, *Anorg. Chemie*, Dresden u. Leipzig, 1922, S. 340; K. A. HOFMANN, *Lehrb. d. anorg. Chem.*, Braunschweig 1922, S. 611; M. TRAUTZ, *Lehrb. d. Chem.*, I. Bd., Berlin u. Leipzig 1922, S. 183.

<sup>2)</sup> P. FIREMAN, *Ind. and Engin. Chem.* 17 (1925), 603.

<sup>3)</sup> SUSUMU MIYAMOTO, *Bull. Chem. Soc. Japan* 2 (1926), 40.

<sup>4)</sup> Vgl. E. MÜLLER, *Das Eisen u. seine Verb.*, Dresden u. Leipzig 1917, S. 140.

<sup>5)</sup> Die Löslichkeit des  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  in Wasser beträgt  $6,7 \cdot 10^{-5}$  Mol im Liter [W. G. WITHMAN, R. P. RUSSEL, G. H. B. DAVIS, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 47 (1926), 70]; die Löslichkeit des  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  beträgt  $1,4 \cdot 10^{-6}$  Mol im Liter [G. ALM-  
KVIST, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 103 (1918), 240].

der Oxydation des Ferrohydroxyds werden demnach  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Ionen größtenteils in nichtionisiertes  $\text{Fe}^{\text{III}}$  übergehen. So ist es verständlich, daß die Oxydation einer Ferrosulfatlösung in viel schwächerem Maße erfolgt, und stark angesäuerte Ferrosulfatlösungen oxydieren sich überhaupt nicht. Eventuell entstandene  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Ionen würden in saurer Lösung als solche bestehen bleiben. Auf diesem Wege läßt sich also nicht die hemmende Wirkung von Hydroxylionen auf die Oxydation des Ferrohydroxyds erklären, was, wie oben erwähnt, von SUSUMU MIYAMOTO beobachtet und meinerseits bestätigt wurde. Diese Frage zu klären, war die Aufgabe der vorliegenden Arbeit. Indem vor allem der ampholytische Charakter des bei der Oxydation des Ferrohydroxyds entstehenden Ferrihydroxyds berücksichtigt wurde, konnten sämtliche diesbezüglich gemachten Beobachtungen gut erklärt werden.

### Experimenteller Teil.

#### 1. Die Oxydation des Ferrohydroxyds.

Ferrohydroxyd wurde aus einer Lösung von  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (KAHLBAUM) durch Fällern mit Natriumhydroxyd erhalten. Um den Einfluß der Hydroxylionenkonzentration auf die Oxydation des Ferrohydroxyds zu untersuchen, wurden die folgenden Versuche bei  $20^\circ\text{C}$ <sup>1)</sup> ausgeführt: Verschiedene, stets wachsende Mengen NaOH wurden nach dem Verdünnen mit einer entsprechenden Menge Wasser, mit gleichen Mengen ( $20\text{ cm}^3$ ) einer  $n/1$ - $\text{FeSO}_4$ -Lösung versetzt, so daß die Gesamtmenge der Flüssigkeit in allen Fällen  $100\text{ cm}^3$  betrug. Der Niederschlag wurde durch gewöhnliche Filter filtriert und darauf so lange mit destilliertem Wasser ( $20^\circ\text{C}$ ) gewaschen, bis die Filtrate völlig  $\text{SO}_4$ -frei waren. Alsdann wurden die Niederschläge auf Uhrgläser abgeklatscht, mit einem Glasstab gut verrührt und an der Luft zwecks Oxydation stehen gelassen. In den Trockenrückständen wurde der Ferro- und der Ferrieisengehalt bestimmt.<sup>2)</sup> Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Die Oxydation des mit Ammoniak gefällten Ferrohydroxyds verläuft in ähnlicher Weise; der Unterschied liegt nur darin, daß mit wachsender Hydroxylionenkonzentration die Ferroeisenmenge

<sup>1)</sup> Die Versuche wurden in einem Zimmer ausgeführt, dessen Temperatur zwischen  $19,5^\circ$  und  $20,5^\circ\text{C}$  schwankte.

<sup>2)</sup> Das Gesamteisen wurde gravimetrisch, das Ferroeisen manganometrisch bestimmt.

Tabelle 1.<sup>1)</sup>

Es wurde zu 20 cm <sup>3</sup> n/1-FeSO <sub>4</sub> bei 20° C hinzugefügt	Mischungs- verhältnis FeSO <sub>4</sub> /NaOH	Die Analyse der bei 20° C oxydierten Trockenkörper ergab					Anmerkung
		Gesamteisen in % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% FeO	% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Verh. FeO/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Farbe	
2,5 cm <sup>3</sup> n/1-NaOH + H <sub>2</sub> O ad 100	1:0,25	81,40	0,30	81,07	(0)	gelb, Stich rot	während des Filtrierens
5,0 "	1:0,5	83,02	0,30	82,69	(0)		u. Auswasch.
10,0 "	1:1	82,90	0,30	82,57	(0)		laufen die
15,0 "	1:1,5	85,27	1,05	84,10	0,028:1	gelb, etwas braun	Nieder-
18,0 "	1:1,8	85,80	2,50	83,02	0,067:1	dunkelgelb	schläge in
19,6 "	1:1,96	89,23	6,25	82,28	0,170:1	braun	geringer
20,0 "	1:2	90,30	6,97	82,55	0,190:1	dunkelbraun	Menge gelb-
20,25 "	1:2,025	90,50	10,85	78,44	0,305:1	dunkel	lich durchs
40,0 "	1:4	90,94	10,65	79,10	0,300:1	schmutziggelb	Filter
60,0 "	1:6	90,40	10,52	78,70	0,300:1	fast schwarz	
80,0 "	1:8	90,90	10,78	78,91	0,300:1		

nicht in dem Maße zunimmt wie bei dem mit Natriumhydroxyd gefällten Ferrohydroxyd. Außerdem liefen die Niederschläge beim Auswaschen gelbbraun durchs Filter, bei größerer Hydroxylionenkonzentration sogar dunkelbraun.

Aus der nebenstehenden Tabelle 1 folgt, daß

1. daß Ferrohydroxyd sich völlig <sup>2)</sup> zu Ferrioxdhydrat oxydiert, falls die Menge des zugegebenen Alkali nicht mehr als 1 Mol NaOH auf 1 Mol FeSO<sub>4</sub> beträgt.

2. Bei Zugabe von mehr als 1 Mol Lauge fällen Niederschläge aus, die bei der Oxydation an der Luft sich nicht völlig in Ferrioxdhydrat umwandeln. Diese Körper enthielten stets Ferroeisen, und zwar um so mehr, je höher die Hydroxylionenkonzentration der Mutterlauge gewählt wurde. Die Zunahme an Ferroeisen

<sup>1)</sup> Bei Zugabe von NaOH zu Ferrosulfat erhält man meist grünes Fe(OH)<sub>2</sub>. Nur bei großer Laugenkonzentration entstehen fast weiße Niederschläge.

<sup>2)</sup> Der geringe Verbrauch an KMnO<sub>4</sub> (entspr. 0,3% FeO) rührt wahrscheinlich von geringen Mengen organischer Substanz her (Filtrierpapier), da auch aus FeCl<sub>3</sub> durch Fällern mit NH<sub>3</sub> erhaltenes trockenes Fe(OH)<sub>3</sub> dieselbe Menge KMnO<sub>4</sub> verbraucht.

ist jedoch begrenzt; das Verhältnis von Ferro- zu Ferrieisen beträgt höchstensfalls  $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,3:1$ .

3. Mit zunehmendem Ferroeisengehalt wird die Farbe der Trockenkörper immer dunkler, von gelb bis fast schwarz.

4. Der Wassergehalt der Trockenkörper verringert sich mit wachsendem Ferroeisengehalt.

Für das Gelingen dieser Versuche ist eine konstante Temperatur unbedingt erforderlich, sowohl bei der Fällung als auch während der Oxydation des Ferrohydroxyds. Nur dann sind die Versuche reproduzierbar. Analog ausgeführte Versuche bei  $15^\circ\text{C}$  gaben folgendes Resultat:

Tabelle 2.

Es wurden vermischt 20 cm <sup>3</sup> n/1-FeSO <sub>4</sub> + cm <sup>3</sup> n/1-NaOH	Mischungs- verhältnis FeSO <sub>4</sub> /NaOH	Die Analyse d. oxyd. Trockenrückstände ergab			
		Gesamteisen in % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% FeO	% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Verh. FeO/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
19,0 cm <sup>3</sup> n/1-NaOH + H <sub>2</sub> O ad 100	1 : 1,9	84,72	0,71	84,00	0,019:1
20,0        „        +        „	1 : 2	88,83	5,43	82,80	0,146:1
40,0        „        +        „	1 : 4	88,77	5,90	82,22	0,160:1
60,0        „        +        „	1 : 6	88,71	5,85	82,21	0,158:1

Vergleicht man obige Zahlen mit den Daten der Tab. 1, so ergibt sich, daß die Temperatur den Reaktionsverlauf außerordentlich beeinflußt, während SUSUMU MIYAMOTO<sup>1)</sup> einen nur unbedeutenden Temperatureinfluß feststellen konnte.

Aus sämtlichen Versuchen geht hervor, daß das in alkalischer Lösung gefällte Ferrohydroxyd sich nur unvollkommen oxydiert. Das beruht jedoch keineswegs auf der hemmenden (katalytischen) Wirkung des zugegebenen Natriumhydroxyds. Das mit einem Laugenüberschuß gefällte Ferrohydroxyd reagiert nach gründlichem Auswaschen stark alkalisch. Bringt man trocknes, rotes Lackmuspapier in den feuchten, schlammigen Niederschlag, so färbt es sich nur an der Berührungsstelle deutlich blau, während der Rest des Lackmuspapiers infolge Capillarität ebenfalls feucht wird, jedoch seine rote Farbe nicht ändert. Bekanntlich ist Ferrohydroxyd eine ziemlich starke Base, weit stärker als Ferrihydroxyd, was sich aus dem Vergleich der  $[\text{H}^+]$  des Ferro- und Ferrisulfats ergibt:

$$\text{n/10-Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-Lösung} \quad P_{\text{H}} = \text{etwa } 1,3^2)$$

$$\text{n/1-FeSO}_4\text{-Lösung} \quad P_{\text{H}} = 3,5.$$

<sup>1)</sup> SUSUMU MIYAMOTO, l. c.

<sup>2)</sup> A. KRAUSE, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **148** (1925), 273; *Roczniki Chemji* **6** (1926), 54.

Auch in der Lage der isoelektrischen Punkte ist der Unterschied beträchtlich. Der isoelektrische Punkt des Ferrihydroxyds liegt bei  $P_H =$  etwa 7,7, wogegen, wie ich mich überzeugte, der isoelektrische Punkt des Ferrohydroxyds bei einer  $P_H = 11,5$  noch nicht erreicht ist.<sup>1)</sup> Zieht man die obigen Daten in Betracht, so ist anzunehmen, daß bei der Oxydation des Ferrohydroxyds folgende Erscheinungen sich abspielen: Wenn das aus alkalischer Lösung gefällte (ausgewaschene)  $Fe(OH)_2$  sich zu oxydieren beginnt, so befindet sich das entstandene Ferrioxydhydrat im alkalischen Milieu, wodurch es negativ aufgeladen wird. Das Ferrieisen ist also hier als anionisches Ferriteisen aufzufassen. Das Ferritanion verbindet sich alsdann mit der verbliebenen  $Fe(OH)_2$ -Base, so daß Ferroferrite entstehen müssen. Für eine solche Erklärung spricht auch die Spinellstruktur des eigentlichen Ferroferrits, über dessen Formel  $Fe^{II}(Fe^{III}O_2)_2$  kein Zweifel besteht.<sup>2)</sup> Bei der Oxydation des Ferrohydroxyds an der Luft konnte jedoch das der obigen Formel entsprechende Ferroferrit nicht erhalten werden; die erhaltenen Körper enthielten stets weniger Ferroeisen. Das beruht offenbar vor allem darauf, daß mit dem Luftsauerstoff zugleich Kohlendioxyd einwirkt, wovon weiter unten berichtet werden soll.

Der Gehalt an Ferroeisen war in den dargestellten Körpern wechselnd, und zwar um so kleiner, je schwächer alkalisch die Lösung war, aus welcher  $Fe(OH)_2$  gefällt wurde. Diese Stetigkeit spricht dafür, daß hier neben chemischer Reaktion auch Sorption eine gewisse Rolle spielt. Mit abnehmender Hydroxylionenkonzentration wird die negative Ladung des bei der Oxydation entstehenden Ferrioxydhydrats immer schwächer, weshalb der Gehalt des gebundenen bzw. sorbierten Ferrokations ebenfalls abnimmt, bis schließlich in einem gewissen Punkte der sich oxydierende Körper keine Fähigkeit mehr besitzt, Ferroeisen zu binden. Unter diesen Bedingungen (beim Vermischen von  $1 FeSO_4 + 1 NaOH$ ) oxydiert sich das Ferrohydroxyd vollständig zu Ferrioxydhydrat. Die Hydroxylionen haben also keinen hemmenden Einfluß auf die Oxydation des Ferrohydroxyds; vielmehr ist der in den Trockenkörpern (nach Oxydation) festgestellte Ferroeisengehalt als ein Sonderfall zu betrachten. Wenn es gelänge, das Ferroeisen durch eine stärkere Base zu ersetzen, so müßte sich

<sup>1)</sup> Es zeigte sich, daß das bei  $P_H = 11,5$  gefällte  $Fe(OH)_2$  nach vollkommenem Auswaschen noch eine Spur  $SO_4$  enthält.

<sup>2)</sup> Vgl. K. A. HOFMANN, Lehrb. d. anorg. Chemie, Braunschweig 1922, S. 611.

das  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  vollständig in  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , in die anionische Ferritform umwandeln. Um diese Frage zu entscheiden, wurden Versuche über die Oxydation des Ferrohydroxyds in Gegenwart von Magnesiumhydroxyd angestellt.

## 2. Die Oxydation des Ferrohydroxyds in Gegenwart von Magnesiumhydroxyd.

$\text{Mg}(\text{OH})_2$  ist eine stärkere Base als  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . Die Dissoziationskonstanten betragen:

$$\begin{aligned}\text{Fe}(\text{OH})_2^1) & \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot 6 \cdot 10^{-10} \\ \text{Mg}(\text{OH})_2^2) & \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot 4 \cdot 10^{-3}\end{aligned}$$

Die Versuche wurden derart ausgeführt, daß Lösungen, die stets gleiche Mengen  $\text{FeSO}_4$ , aber verschiedene Mengen  $\text{MgSO}_4$  enthielten, bei  $20^\circ \text{C}$  mit  $\text{NaOH}$  in solcher Menge versetzt wurden, daß nach dem Ausfällen der Niederschläge die Filtrate in allen Fällen die gleiche Hydroxylionenkonzentration hatten. Nachdem die Niederschläge bis zur  $\text{SO}_4$ -Freiheit ausgewaschen waren, wurden sie auf Uhrgläser gebracht, gut verrührt und an der Luft stehen gelassen. Die folgende Tabelle enthält die Resultate.

Tabelle 3.

Nummer	Es wurden vermischt bei $20^\circ \text{C}$	Mischungs- verhältnis $\text{FeSO}_4/\text{MgSO}_4$	Alkalität des Filtrats	Die Analyse der oxydierten Trocken- rückstände ergab			
				% $\text{FeO}$	% $\text{Fe}_2\text{O}_3$	% $\text{MgO}$	Verhältnis $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}$
1	3 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ + 43,15 cm <sup>3</sup> n/1-NaOH + 56,85 cm <sup>3</sup> $\text{H}_2\text{O}$ . .	1 : 0	0,2180 n-NaOH	10,80	78,50	0	0,305 : 1 : 0
2	3 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ + 0,44 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ + 53,25 cm <sup>3</sup> $\text{H}_2\text{O}$ + 46,75 cm <sup>3</sup> n/1-NaOH	1 : $\frac{1}{6}$	0,2175	1,58	75,83	4,76	0,042 : 1 : 0,25
3	3 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ + 0,88 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ + 49,65 cm <sup>3</sup> $\text{H}_2\text{O}$ + 50,35 cm <sup>3</sup> n/1-NaOH	1 : $\frac{1}{3}$	0,2175	0,99	64,97	8,25	0,034 : 1 : 0,505
4	3 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ + 2,65 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ + 35,25 cm <sup>3</sup> $\text{H}_2\text{O}$ + 64,75 cm <sup>3</sup> n/1-NaOH	1 : 1	0,2165	0,16	47,27	20,49	(0) : 1 : 1,72

<sup>1)</sup> W. G. WITHMAN, R. P. RUSSEL, G. H. B. DAVIS, l. c.

<sup>2)</sup> I. M. KOLTHOFF, *Rec. trav. chim. Pays-Bas* 42 (1923), 973.

Aus obiger Zusammenstellung geht hervor, daß das Mg die Oxydation des  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  deutlich beeinflußt. Man sieht, daß wachsende Mengen Mg allmählich an Stelle des Ferrokations treten. Schließlich erhält man einen von Ferroeisen freien Körper, also Magnesiumferrit.<sup>1)</sup> In allen Fällen war die im Niederschlag gefundene Magnesiummenge kleiner als die angewandte, was auf die größere Wasserlöslichkeit des  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  im Vergleich mit  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  zurückzuführen ist.<sup>2)</sup> Man könnte den Versuchen den Vorwurf machen, daß bei einer Normalität von 0,2175 n-NaOH (vgl. Tab. 3) das  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  bereits negativ geladen ist. Nach GLIXELLI<sup>3)</sup> erfolgt die Umladung zwischen 0,01 n- und 0,02 n-NaOH. Doch fand die Oxydation erst nach gründlichem Auswaschen der Niederschläge statt, so daß das  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  sicher positiv geladen war.

Es unterliegt also keinem Zweifel, daß das  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , abhängig von der bei der Fällung angewandten Hydroxylionenkonzentration, sich entweder zu Ferrioxhydroxyd oxydiert oder in Ferritform übergeht. Die Grenze zwischen den Existenzgebieten des  $(\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq})^+$  und  $(\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq})^-$  zeigte sich sehr deutlich in Tab. 1, aus welcher hervorging, daß im Falle einer Ferritbildung die an der Luft oxydierten Körper stets Ferroeisen enthielten. Der Punkt, bei welchem die Umladung zu Ferrit erfolgt, ist der isoelektrische Punkt des bei der Oxydation des Ferrohydroxyds sich bildenden Ferrioxhydroxyds. Um die  $P_H$  des isoelektrischen Punktes zu bestimmen, wurde die Wasserstoffionenkonzentration in den nach dem Fällen des Ferrohydroxyds verbliebenen Filtraten gemessen.

### 3. Die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration bei der Fällung des Ferrohydroxyds.

Zu diesem Zwecke wurden obige Versuche (vgl. Tab. 1) bei 20° C wiederholt. Nach dem Ausfällen und Abfiltrieren des Ferrohydroxyds wurde in den Filtraten die  $P_H$  sofort bestimmt. Die Messungen wurden mit MERCK's Universalindicator ausgeführt;

<sup>1)</sup> Es ist anzunehmen, daß man ein der Formel  $\text{Mg}(\text{FeO}_4)_2$  entsprechendes Magnesiumferrit erhalten würde, wenn man zwischen Nr. 3 und 4 der Tab. 3 eine genaue Interpolation in dem Verhältnis  $\text{FeSO}_4/\text{MgSO}_4$  durchführen würde.

<sup>2)</sup> Die Löslichkeit des  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  beträgt  $6,7 \cdot 10^{-5}$  Mol im Liter (l. c.); die des  $\text{Mg}(\text{OH})_2 = 3 \cdot 10^{-4}$  Mol im Liter [HERZ u. MUHS, *Z. anorg. Chem.* 38 (1904), 138].

<sup>3)</sup> S. GLIXELLI, *Bull. de l'Acad. des Sc. Crac.* (1917), S. 120; vgl. auch L. MICHAELIS, *Die Wasserstoffionenkonzentration I*, 1922, S. 226.

$P_H$ -Werte  $> 8$  wurden nach der Methode von SÖRENSEN<sup>1)</sup> bestimmt. In denjenigen Fällen, wo das Ferrohydroxyd mit weniger als 2 NaOH auf 1 FeSO<sub>4</sub> gefällt wurde, mußten die Messungen schnell ausgeführt werden (mit MERCK's Universalindicator), da das im Filtrat verbliebene Ferroeisen sich in kurzer Zeit oxydierte, wodurch die Lösungen saurer wurden. Die Ergebnisse sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Tabelle 4.

Num- mer	Mischungs- verhältnis FeSO <sub>4</sub> /NaOH	Chem. Zusammensetzung (Verh. FeO/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) der oxy- dierten Trockenrückstände	$P_H$	NaOH-Normalität im Filtrat
1	1 : 0,25	(0) : 1	5,1	—
2	1 : 0,5	(0) : 1	5,2	—
3	1 : 1,0	(0) : 1	5,2	—
4	1 : 1,5	0,028 : 1	5,6	—
5	1 : 1,8	0,067 : 1	6,3	—
6	1 : 1,96	0,17 : 1	9,5	0,0007-n.
7	1 : 2,0	0,19 : 1	11,5	0,0028-n.

Die von der  $P_H$  der Mutterlauge abhängige chemische Zusammensetzung der nach der Oxydation erhaltenen Trockenkörper wird am besten durch eine aus den entsprechenden Werten konstruierte Kurve (Fig. 1) veranschaulicht.

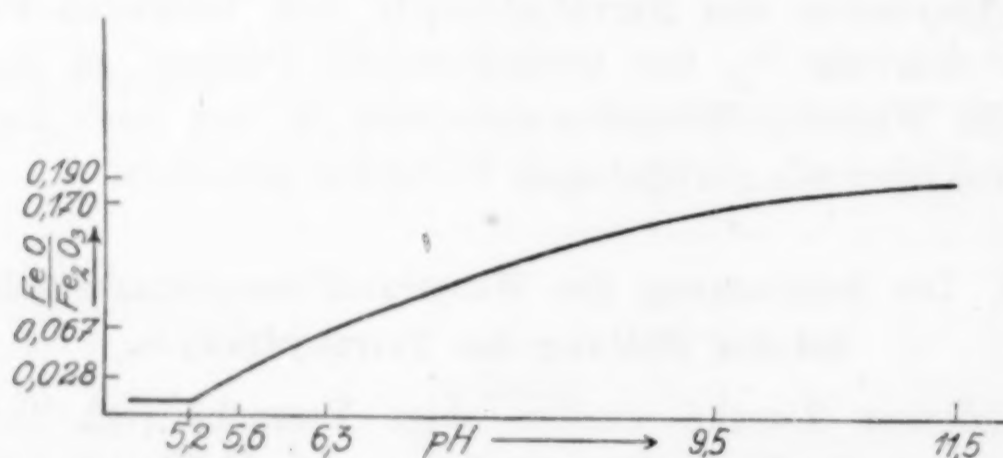


Fig. 1.

Die bei  $P_H = 5,2$  erfolgende Umladung konnte nicht nur analytisch festgestellt werden, sondern auch physikalisch, nämlich auf Grund der Farbe der Trockenkörper. Die bei  $P_H \leq 5,2$  erhaltenen Trockenkörper sind gelb gefärbt (Stich rot), während die bei  $P_H > 5,2$  dargestellten eine deutlich dunklere (schmutzigere) Farbe besitzen, deren Intensität mit wachsender Alkalität bis fast schwarz zunimmt.

<sup>1)</sup> SÖRENSEN, *Biochem. Z.* 21 (1909), 131.

Die Tatsache, daß der isoelektrische Punkt des gelben Ferrioxydhydrats, dessen chemische Zusammensetzung (lufttrocken) in großer Annäherung  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  entspricht, bei  $P_H = 5,2$  liegt, ist überraschend. Bekanntlich hat das braune Ferrihydroxyd (aus Ferri-salzen und Ammoniak) seinen isoelektrischen Punkt bei  $P_H = \text{etwa } 7,7$ .<sup>1)</sup> Dementsprechend ist auch das Ferrihydroxyd ein Ampholytoid von mehr basischem als saurem Charakter. Das aus Ferrohydroxyd durch Oxydation erhaltene gelbe Ferrioxydhydrat muß infolge der Lage seines isoelektrischen Punktes ( $P_H = 5,2$ ) eine größere Säure-dissoziationskonstante als Basendissoziationskonstante besitzen. Dadurch wird seine außerordentliche Fähigkeit zur Ferritbildung, sowie die von mir beobachtete Ammoniakpeptisationsfähigkeit dieses Körpers erklärt, was beim gewöhnlichen Ferrihydroxyd nicht beobachtet wird. Es treten demnach deutlich chemische Unterschiede zwischen dem braunen und gelben Ferrioxydhydrat hervor. Außer diesen rein chemischen Unterschieden konnten auch physikalische (kolloide) Unterschiede festgestellt werden. Das zeigte sich besonders bei der Einwirkung konzentrierter Essigsäure. Konzentrierte Essigsäure löst fast ganz das gewöhnliche, braune Ferrioxydhydrat<sup>2)</sup>, während das gelbe Ferrioxydhydrat fast unlöslich ist. Die Beständigkeit dieses Körpers gegen konzentrierte Essigsäure<sup>3)</sup> beruht offenbar darauf, daß seine Primärteilchen größer sind als die des braunen Ferrihydroxyds. Dafür spricht auch die Bildungsweise der beiden Körper. Das aus Elektrolyten (z. B. aus  $\text{FeCl}_3$  und  $\text{NH}_3$ ) sich bildende braune Ferrihydroxyd muß naturgemäß kleinere Teilchen besitzen als das gelbe Ferrioxydhydrat, das man aus dem kolloiden Ferrohydroxyd erhält.

Das gelbe Ferrioxydhydrat ist die stabilere Modifikation im Vergleich mit dem braunen Ferrihydroxyd, das unter Wasser aufbewahrt, allmählich in den gelben Körper übergeht.<sup>4)</sup> Wie aus dem obigen, sowie aus den Daten der nachstehenden Tab. 5 hervorgeht, sind hier eine Reihe Analogien mit den Reaktionen der a- und b-Zinnsäure vorhanden, so daß ich geneigt bin, das braune Ferri-

<sup>1)</sup> A. KRAUSE, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 148 (1925), 274.

<sup>2)</sup> A. KRAUSE, *Bull. de l'Acad. Pol. des Sc.* (1927), S. 252; *Z. anorg. u. allg. Chem.* 169 (1928), 281; *Roczniki Chemji* 7 (1927), 417.

<sup>3)</sup> In verdünnter Essigsäure kolloidlöslich; vgl. Tab. 5.

<sup>4)</sup> Die Versuchsergebnisse werden in Kürze veröffentlicht werden.

oxydhydrat als Ortho- (bzw. a-)  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$ , das gelbe als Meta- (bzw. b-)  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$  zu bezeichnen.<sup>1)</sup>

Tabelle 5.

Nr.	Agens	Ortho- $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$	Meta- $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$
1	Trocknen an der Luft.	Die Masse springt sehr, bildet große, schwarze Brocken, nach Zerpulv. braunes Pulver. Enthält deutlich $\text{CO}_2$ . Der Trockenrückstand enth. etwa 70,0% $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .	Springt nicht, haftet fest am Glase, Farbe gelb (Stich rot), in dünnen Schichten grünl. durchscheinend. Enthält kein $\text{CO}_2$ . Der Trockenrückst. enthält etwa 82,5% $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .
2	Konz. $\text{HCl}$ .	Löslich.	Löslich.
3	Konz. $\text{CH}_3\text{COOH}$ .	Löst sich fast ganz zu einer ziegelroten Lösung, welche kristalloide Ferriacetate enthält.	Fast unlöslich, bildet keine kristalloid. Ferriacetate; nach dem Verdünnen mit Wasser löst es sich vollständig.
4	Verd. $\text{CH}_3\text{COOH}$ .	Peptisiert sich. Abhängig vom $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt sind gelbe, orangefarbene und dunkelrote Hydrosole erhältlich.	Bildet ein gelbes, etwas orangefarbenes Hydrosol, das ein wenig trübe ist. In verdünntem Zustande ist es grünlichgelb gefärbt.
5	Etwa 10%iges $\text{NH}_3$ .	Peptisiert sich nicht.	Peptisiert sich zu einem etwas trüben, grünlichgelben Hydrosol.
6	Siedende $\text{NaOH}$ , 76,40% ig.	Löst sich nicht vollständig.	Löst sich leicht zu einer farblosen Lösung.
7	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .	Koaguliert das Hydrosol.	Die Koagulation erfolgt leichter als beim Ortho- $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$ .
8	Aufbewahren unter Wasser.	Wandelt sich allmählich in das Meta- $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$ um.	—

Aus Tabelle 5 geht hervor, daß einige Reaktionen vom rein kolloiden Standpunkt gut erklärt werden können. Daneben müssen aber die chemischen Unterschiede zwischen den beiden Körpern berücksichtigt werden. Es steht heute außer Zweifel, daß unter den Ferrioxiden bzw. Ferrioxydhydraten bestimmte chemische Individuen existieren, wie aus den grundlegenden Arbeiten von HABER<sup>2)</sup> und BÖHM<sup>3)</sup> hervorgeht. Auf Grund dieser Untersuchungen (nach der

<sup>1)</sup> Vgl. die kolloide Auffassung MECKLENBURG's und die chemische Auffassung WILLSTÄTTER's der Zinnsäuremodifikationen in ZSIGMONDY's Kolloidchemie II, 1927, S. 108.

<sup>2)</sup> HABER, *Naturwissenschaften* 13 (1925), 49/50, S. 107.

<sup>3)</sup> BÖHM, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 149 (1925), 263.

Methode von DEBYE-SCHERRER) existieren außer amorphen Körpern zwei Reihen von Ferrioxiden bzw. Oxydhydraten, die sich kristallographisch voneinander unterscheiden. Es ist jedoch hervorzuheben, daß nicht alle Reaktionen der Ferrioxydhydrosolen sich erklären ließen, wenn man nicht gleichzeitig beachten würde, daß das Ortho- $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$  mehr basische, das Meta- $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$  mehr saure Eigenschaften hat<sup>1)</sup>, was bisher nicht berücksichtigt worden ist.

Es ist anzunehmen, daß die durch konzentrierte Essigsäure ermöglichte Trennung des Ortho- vom Meta- $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$  gegebenenfalls (in Hydrosolen und Gelen) dazu führen wird, den Gehalt an beiden Oxydhydraten zu bestimmen, worüber entsprechende Untersuchungen im Gange sind. So enthalten beispielsweise Ferriacetathydrosolen, die aus frisch gefälltem Ortho-Ferrihydroxyd (6 Tage lang gewaschenem) erhalten wurden, etwa 7,7% Meta- $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$ <sup>2)</sup>, was sich oberhalb einer Acidität von 1,58n- $\text{CH}_3\text{COOH}$  (im Sol) offenbarte, wobei sich das Ortho- $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$  in kristalloides Ferriacetat umwandelte, während das Meta- $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$  als gelbbrauner Niederschlag zur Ausscheidung gelangte.<sup>3)</sup> Ob es möglich sein wird, ein von Meta- $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$  freies Ferrihydroxyd darzustellen, müssen entsprechende Untersuchungen zeigen.

Durch die Darstellung des Meta-Ferrioxydhydrats wird eine Reihe weiterer Untersuchungen ermöglicht. Zweifellos stellt dieser Körper ein Ausgangsmaterial zur Darstellung verschiedener Ferrite vor, was den Gegenstand weiterer Arbeiten bilden soll.

#### 4. Die Oxydation des $\text{Fe}^{\text{II}}$ in saureren Lösungen als $P_{\text{H}} = 5,2$ .

Das in aciderer Lösung als  $P_{\text{H}} = 5,2$  gefällte  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  oxydiert sich zu dem positiv geladenen Meta- $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$ . Wird die Acidität weiter erhöht, so gelangt man schließlich zu der  $P_{\text{H}}$  einer Ferrosulfatlösung ( $P_{\text{H}}$  der  $n/1\text{-FeSO}_4 = 3,5$ ), die sich ebenfalls an der Luft oxydiert. Dabei fällt ein Niederschlag aus, während die Lösung infolge allmählicher Konzentrierung an der Luft bei 20° C braun wird. Der betreffende lufttrockene Niederschlag zeichnet sich durch seine kräftig gelbe Farbe und sein leichtes Gewicht aus. Die chemische Zusammensetzung dieses Körpers entspricht  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SO}_3 = 3,57:1$ ; (59,75%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 8,43%  $\text{SO}_3$ ).

<sup>1)</sup> Vgl. auch die Diskussion (Teil 3).

<sup>2)</sup> Wenn man die Gesamtmenge des kolloidgelösten Ferrioxys = 100% setzt.

<sup>3)</sup> A. KRAUSE, Z. anorg. u. allg. Chem. 169 (1928), 281.

Die Fähigkeit einer Ferrosulfatlösung, sich an der Luft zu oxydieren, ist jedoch begrenzt. Wenn nämlich infolge weiteren Einengens die Acidität der Lösung auf  $P_H = 0,3$  kommt, so oxydiert sich das in der Lösung verbliebene Ferroeisen nicht mehr. Aus solcher Lösung kristallisiert Ferrosulfat. Nach dem Verdünnen der Lösung beginnt infolge Verringerung der Acidität die Oxydation des Ferroeisens wieder, wobei sich der oben genannte Niederschlag ausscheidet. Insgesamt sieht also die Oxydation des  $Fe^{II}$  folgendermaßen aus:

Tabelle 6.

Nr.	$P_H$	Die Oxydation führt zu
1	$< 0,3$	$Fe^{II}$
2	Von $0,3—5,2$	$Fe^{III}$ (basische Metaferrisalze bzw. $Meta-Fe_2O_3 \cdot aq$ )
3	$5,2$	$Fe^{III}$ ( $Meta-Fe_2O_3 \cdot aq$ )
4	$> 5,2$	$Fe^{III}$ (Ferrite)

#### 5. Die Oxydation des Ferrocarbonats an der Luft.

Im 1. Teil wurde die Oxydation an der Luft des alkalisch reagierenden Ferrohydroxyds behandelt, wobei infolge Umladung des im alkalischen Milieu entstehenden Meta-Ferrioxydhydrats Ferrite sich bildeten. Bei der Gelegenheit wurde auf die Möglichkeit der Einwirkung von Kohlendioxyd neben dem Luftsauerstoff aufmerksam gemacht, was in Anbetracht des stark alkalisch reagierenden Ferrohydroxyds nicht zu vermeiden ist. Ich glanze, daß vor allem aus diesem Grunde die Ferritreaktion nicht bis zum eigentlichen Ferroferrit  $Fe(FeO_2)_2$  führte. Um die Oxydation des Ferrocarbonats näher kennen zu lernen, wurde dieser Körper aus Ferrosulfatlösung mit Natriumcarbonat verschiedener Konzentration bei  $20^\circ C$  gefällt. Nach dem Abfiltrieren und gründlichem Auswaschen wurden die Niederschläge auf Uhrgläsern an der Luft stehen gelassen. Die Versuchsergebnisse sind in folgender Tabelle 7 zusammengestellt.

Die nachstehende Zusammenstellung zeigt, daß das gefällte Ferrocarbonat (gegen Lackmuspapier neutral) sich in allen Fällen zu gelbem Ferrioxydhydrat oxydiert. Der Körper ist praktisch  $CO_2$ -frei. Das steht mit den früheren Ergebnissen in völligem Einklang, aus welchen hervorging, daß im Falle einer vollständigen Oxydation des  $Fe(OH)_2$  zu  $Fe_2O_3 \cdot aq$  der Trockenkörper kein  $CO_2$  enthielt, was durch den sauren Charakter dieses Körpers (isoelektrischer Punkt  $P_H = 5,2$ ) bedingt wird. Die Bildung von Ferrioxydhydrat aus

Tabelle 7.<sup>1)</sup>

Nr.	Es wurde zu 20 cm <sup>3</sup> n/1-FeSO <sub>4</sub> bei 20° C zugegeben	Mischungs- verhältnis FeSO <sub>4</sub> /Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Die Analyse d. oxydiert. Trockenrückstände		
			% FeO	% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Farbe
1	20 cm <sup>3</sup> n/1-Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 60 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O	1 : 1	0,3	82,31	} gelb
2	40 cm <sup>3</sup> n/1-Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 40 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O	1 : 2	0,3	81,25	
3	80 cm <sup>3</sup> n/1-Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 0 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O	1 : 4	0,3	80,86	
4	50 cm <sup>3</sup> 2 n-Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 30 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O	1 : 5	0,3	80,98	
5	60 cm <sup>3</sup> 2 n-Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 20 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O	1 : 6	0,3	81,35	

Ferrocarbonat an der Luft erklärt, daß die bei der Oxydation des alkalischen Ferrohydroxyds erhaltenen Körper stets mehr Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enthielten als der Formel Fe(FeO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> entspricht.

### Diskussion der gemachten Beobachtungen.

Die Untersuchungen über die Oxydation des Ferrohydroxyds an der Luft haben gezeigt, daß abhängig von der bei der Fällung des Ferrohydroxyds angewandten Hydroxylionenkonzentration die Oxydation entweder zu Meta-Ferrioxydhydrat oder zu Ferroferriten führt (Umladung bei  $P_H = 5,2$ ). Das Ferrokation konnte durch Magnesium ersetzt werden, so daß unter solchen Bedingungen sämtliches Fe(OH)<sub>2</sub> in dreiwertiges Ferriteisen übergeht (Magnesiumferrit). Ganz analog wird man wohl die Oxydation des elektrolytisch gewonnenen Fe(OH)<sub>2</sub> erklären müssen, das unter Anwendung von Eisenelektroden durch Elektrolyse einer Lösung von Natriumchlorid dargestellt wurde, welches einerseits in destilliertem Wasser (Lösung 1), andererseits in Leitungswasser (Lösung 2) gelöst war. Das aus Lösung 1 gewonnene Fe(OH)<sub>2</sub> ergab bei der Oxydation stets dunkle Körper (Ferroferrite), während das aus Lösung 2 hergestellte Fe(OH)<sub>2</sub> gelblichbraune Körper lieferte (Mg- und Ca-ferrit).

Auf Grund dieser Ergebnisse lassen sich eine Reihe Erscheinungen ungezwungen erklären, die von anderen Autoren bei der Oxydation des Fe<sup>II</sup> beobachtet wurden. Die Untersuchungen von J. A. VERHOEFF<sup>2)</sup> über die Oxydation einer Ferrosulfatlösung durch Luft zeigten, daß in ammoniakalischer Lösung in Gegenwart von Cu<sup>II</sup> eine so intensive Oxydation des Fe<sup>II</sup> stattfindet, daß Er-

<sup>1)</sup> Während des Filtrierens und Auswaschens peptisieren sich die Niederschläge in geringer Menge: Nr. 1, 4, 5 mit grünlichblauer, Nr. 2, 3 mit schwachgelber Farbe.

<sup>2)</sup> J. A. VERHOEFF, *Chem. Weekblad* 21 (1923), 469.

wärmung der Lösung eintritt. In sauren Lösungen dagegen ist der Einfluß des  $\text{Cu}^{++}$  unbedeutend. VERHOEFF nimmt eine katalytische Wirkung des  $\text{Cu}^{++}$  an. Ich bin jedoch überzeugt, daß die Oxydation des  $\text{Fe}^{++}$  in Gegenwart von  $\text{Cu}^{++}$  in alkalischer Lösung auf der Bildung von Kupferferrit beruht. Der sofortige Übergang des  $\text{Fe}^{++}$  in Ferritform (unter Ausschaltung von  $(\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq})^+$  als Zwischenstadium) ist mit einem sehr großen Potentialsturz verbunden, der in der Erwärmung der Lösung zum Ausdruck kommt. Höchstwahrscheinlich sind auf analoge Weise die oben erwähnten Beobachtungen SUSUMU MIYAMOTO's zu erklären. Auf Ähnlichem dürfte auch die Reduktionswirkung des  $\text{SnCl}_2$  beruhen, die bekanntlich in alkalischer Lösung stärker ist als in saurem Medium.<sup>1)</sup>

Das oben genannte, durch Oxydation des bei  $P_H = 5,2$  gefällten Ferrohydroxyds dargestellte Meta-Ferrioxydhydrat peptisiert sich sowohl in verdünnter Essigsäure als auch in verdünntem Ammoniak. Die Mannigfaltigkeit der Ferrioxydhydrosole wird noch größer, wenn man bedenkt, daß auch gemischte Hydrosole existieren können. Da das Ortho- $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$  sich allmählich in Meta- $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$  umwandelt, so wird man abhängig von dem Alter des Hydrogels durch Peptisation Hydrosole mit verschiedenem Gehalt an Ortho- und Meta-Ferrioxydhydrat erhalten können, deren Menge quantitativ bestimmt werden kann. Vermutlich gehört auch das kolloide Meta-eisenoxyd von PÉAN DE ST. GILLES<sup>2)</sup> zu dieser Reihe. Übereinstimmend mit ZSIGMONDY<sup>3)</sup> wird man in solchen Fällen, wo gemischte, aus verschiedenen chemischen Individuen bestehende Polionen vorliegen, das Eisenoxyd sol als ein Analogon des CASSIUS'schen Purpurs ansehen müssen. In den Eisenoxyd gellen dagegen bestehen vermutlich Ferriferite, also chemische Verbindungen.

Wenn auch die Existenz verschiedener chemischer Individuen unter den Ferrioxyden bzw. Oxydhydraten außer Zweifel steht<sup>4)</sup>, so ist es von Wichtigkeit, daß man neben den kristallographischen

<sup>1)</sup> Vgl. FR. EPHRAIM, *Anorganische Chemie*, Dresden u. Leipzig 1922, S. 104.

<sup>2)</sup> PÉAN DE ST. GILLES, *Compt. rend.* **40** (1855), 568—571, 1243—1247.

<sup>3)</sup> R. ZSIGMONDY, *Kolloidchemie II. Teil*, Leipzig 1927, S. 131.

<sup>4)</sup> HABER, l. c. BÖHM, l. c. Vgl. auch COTTON und MOUTON, *Ann. chim. Phys.*, 8. série, t. XI. (1907) S. 174; ZOCHER, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **147** (1925), 91. BÖHM fand in einem 20 Jahre alten Eisenoxydhydrosol von FREUNDLICH u. a. Goethitkriställchen. Es ist wohl möglich, daß das von mir dargestellte Meta- $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$  dem Goethit nahesteht, worüber Untersuchungen nach der Methode von DEBYE-SCHERRER entscheiden könnten.

Unterschieden auch die verschiedene Primärteilchengröße und den Unterschied in der Lage der isoelektrischen Punkte des Ortho- und Meta-Ferrioxydhydrats berücksichtigt. Die verschiedene Teilchengröße erklärt, daß nur das Ortho- $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$  kristalloide Ferriacetate bildet. Dagegen können kolloide Ferriacetatlösungen beide Oxyhydrate enthalten. In solchen Fällen versagte<sup>1)</sup> die indirekte Methode<sup>2)</sup> der Essigsäurebestimmung, die von GALECKI<sup>3)</sup> mit Erfolg bei kristalloiden Ferriacetaten angewandt wurde. Der bei der Bestimmung der Essigsäure in Ferriacetathydrosolen festgestellte Mehrverbrauch an Natronlauge erklärt sich durch die Anwesenheit des Meta- $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$ , das zur Ferritbildung außerordentlich befähigt ist. Das müßte sich durch Hinzufügen stark koagulierender Kationen, wie Ca, Mg verhindern lassen, worüber Versuche im Gange sind.

### Zusammenfassung.

Es wurde die Oxydation des Ferrohydroxyds an der Luft untersucht und dabei folgende Beobachtungen gemacht:

1. Die Oxydation des  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  ist abhängig von der  $[\text{H}^+]$ , bei welcher die Fällung ausgeführt wird. — Abhängig von der  $[\text{H}^+]$  führt die Oxydation entweder zum gelben (Stich rot) Meta-Ferrioxydhydrat oder zu Ferroferriten.

2. Der isoelektrische Punkt des Meta- $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$ , dessen Zusammensetzung nach Lufttrocknung nahezu  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  entspricht, liegt bei  $P_H = 5,2$ . Demnach hat man bei  $P_H > 5,2$  das  $(\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq})^-$ , bei  $P_H < 5,2$  das  $(\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq})^+$ , während bei  $P_H < 0,3$  Ferrosalze beständig sind.

3. Um zu beweisen, daß bei  $P_H > 5,2$  das  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  sich zu Ferroferriten oxydiert, wurde das  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  in Gegenwart von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  oxydiert. Es zeigte sich, daß das Magnesium das Ferroeisen vollständig ersetzen kann, so daß in solchem Falle eine vollständige Oxydation zu Magnesiumferrit erfolgt.

4. Das Meta- $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$  unterscheidet sich vom braunen Ortho- $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$  (isoelektrischer Punkt  $P_H =$  etwa 7,7) sowohl in chemischer als auch in physikalischer (kolloider) Hinsicht. Die Fähigkeit des Meta- $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$ , sich in Ammoniak zu peptisieren, wird durch

<sup>1)</sup> A. KRAUSE, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 169 (1928), 275.

<sup>2)</sup> Nach dem Hinzufügen von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  wird mit  $n/10\text{-NaOH}$  versetzt, deren Überschuß zurücktitriert wird.

<sup>3)</sup> A. GALECKI, *Bull. Acad. Sc. Crac.* (1913), S. 573.

seine chemische Individualität, die Nichtexistenz von kristalloiden Meta-Ferriacetaten durch seine größeren Primärteilchen erklärt.

5. Das  $\text{Meta-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$  ist die stabilere Modifikation. Das  $\text{Ortho-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$  wandelt sich unter Wasser allmählich in das  $\text{Meta-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$  um.

6. Auf Grund der Versuchsergebnisse wurde die Frage der Oxydation des  $\text{Fe}^{++}$  kritisch erörtert. Die Darstellung des  $\text{Meta-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$  gab Anlaß zu einer Diskussion über die Zusammensetzung und Eigenschaften der Ferrioxhydrosole.

*Posen, Institut für landwirtschaftliche Technologie und Institut für Pflanzenphysiologie und Agrikulturchemie der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Juni 1928.

---

## Bemerkungen zum neuen Massenwirkungsgesetz. IV.

### Zusammenhang zwischen Ausgangsgemisch und Gleichgewichtsmischung.

Von RICHARD LORENZ und P. WOLFF.

Mit einer Figur im Text.

#### Entstehung der Gleichgewichtsmischung aus dem Ausgangsgemisch.

Jedes Gleichgewicht der untersuchten kondensierten chemischen Systeme kann aus folgenden Ausgangsgemischen zustandekommen:

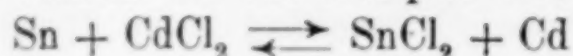
1. Aus zwei Bestandteilen, einem Metall und dem nicht zugehörigen Salz. Dann ist das Mengenverhältnis der beiden Phasen eines bestimmten Gleichgewichts eindeutig bestimmt.

2. Aus drei Bestandteilen, den beiden Metallen und einem Salz oder den beiden Salzen und einem Metall. Hiermit kann man das Mengenverhältnis der beiden Phasen eines bestimmten Gleichgewichts beliebig variieren.

3. Aus vier Bestandteilen, den beiden Metallen und den beiden Salzen, wobei das Mengenverhältnis auch variabel ist. Diesen Fall lassen wir als überflüssig außer acht.

Zur Erklärung des Vorgangs der Gleichgewichtseinstellung, d. h. wie aus den Ausgangsgemischen die Gleichgewichtsmischungen entstehen, wird gleichzeitig die rechnerische und graphische Darstellung benutzt. Zur ersteren dienen die nachfolgenden Übersichtsschemen, in welchen M-Ph Metallphase, S-Ph Salzphase und die allgemeinen Zahlen Gramm-Atome- bzw. Mole bedeuten. Zur graphischen Darstellung (Fig. 1) wird das bekannte Koordinatenquadrat verwendet, in welchem die Zusammensetzung der Metallphase in Atom % auf der Abszisse, die der Salzphase in Mol % auf der Ordinate abgetragen ist, derart, daß nach willkürlicher Festsetzung der 0-Punkt, 0-Atom % Metall und 0-Mol % zugehöriges Salz, z. B. Cd und  $\text{CdCl}_2$ , darstellt. Jedes Gemisch, ob im Gleichgewicht oder nicht, ist eindeutig einem Punkte des Koordinatenquadrates zugeordnet. Die Darstellung gilt für die und nur für die Systeme, bei deren Umsetzung sich die Atom- bzw. Molekühlzahl der beiden Phasen nicht

ändert. Und zwar wählen wir als Beispiel das System



mit und ohne Zusatz.

### 1. Ausgangsgemisch aus 2 Bestandteilen.

a) Ausgangsgemisch:

$$\begin{array}{l} \text{M-Ph} \qquad \text{S-Ph} \\ \text{in Grammatom bzw. -Mol} \quad a \left\{ \begin{array}{ll} a \text{ Sn} & 0 \text{ SnCl}_2 \\ 0 \text{ Cd} & b \text{ CdCl}_2 \end{array} \right\} b \\ \text{in Atom- bzw. Mol} \% \quad 100 \left\{ \begin{array}{ll} 100 \text{ Sn} & 0 \text{ SnCl}_2 \\ 0 \text{ Cd} & 100 \text{ CdCl}_2 \end{array} \right\} 100 \end{array}$$

d. h. der Ausgangspunkt liegt in der oberen linken Quadratecke.

b) Während der Umsetzung entstehen dauernd soviel Moleküle  $\text{SnCl}_2$  aus Sn, wie Atome Cd aus  $\text{CdCl}_2$ , also:

Reaktionsgemische:

$$\begin{array}{l} \text{M-Ph} \quad \begin{array}{c} x \text{ Sn} \\ \rightleftharpoons \\ x \text{ Cd} \end{array} \quad \text{S-Ph} \\ \text{in Grammatom bzw. -Mol} \quad a \left\{ \begin{array}{ll} a - x \text{ Sn} & x \text{ SnCl}_2 \\ x \text{ Cd} & b - x \text{ CdCl}_2 \end{array} \right\} b \\ \text{in Atom- bzw. Mol} \% \quad 100 \left\{ \begin{array}{ll} \frac{a-x}{a} \cdot 100 \text{ Sn} & \frac{x}{b} \cdot 100 \text{ SnCl}_2 \\ \frac{x}{a} \cdot 100 \text{ Cd} & \frac{b-x}{b} \cdot 100 \text{ CdCl}_2 \end{array} \right\} 100. \end{array}$$

In einem beliebigen Moment sei

$$\frac{x}{a} \cdot 100 = \xi, \quad \frac{x}{b} \cdot 100 = \eta$$

dann ist

$$x = \xi \cdot \frac{a}{100} = \eta \cdot \frac{b}{100} \quad \text{oder} \quad \eta = \frac{a}{b} \cdot \xi \quad (1)$$

d. h. der Ausgangspunkt bewegt sich auf der Geraden  $\eta = \frac{a}{b} \cdot \xi$ .

c) Da nun die angewandten Zusätze als indifferente Stoffe derart auf die Reaktion  $\text{Sn} + \text{CdCl}_2 \rightleftharpoons \text{SnCl}_2 + \text{Cd}$  einwirken, daß sie nur die Umsatzmenge (d. h. die Größe von  $x$ ) verändern, ohne mit der nichtzugehörigen Phase sich umsetzen, müssen unabhängig von der Menge und Art des Zusatzes alle Gleichgewichtspunkte, in deren Ausgangsgemischen nur  $\text{Sn}:\text{CdCl}_2 = a:b$  ist, auf einer Geraden durch die obere linke Quadratecke von Fig. 1 liegen. So z. B. die Punkte  $A_1, A_2, A_3, A_4, A_5$  bzw.  $B_1, B_2, B_3, B_4$  usw., speziell die Äquivalenzpunkte  $A_1, A_2, A_3, A_4, A_5$ , in deren Ausgangsgemisch  $\text{Sn}:\text{CdCl}_2 = 1:1$ , auf der Diagonalen.

## 2. Ausgangsgemisch aus 3 Bestandteilen.

## I. Den beiden Metallen und einem Salz.

a) Ausgangsgemisch:

	M-Ph	S-Ph
in Grammatom bzw. -Mol	$a$ Sn $b$ Cd	$0$ SnCl <sub>2</sub> $c$ CdCl <sub>2</sub>
	$\left. \vphantom{\begin{matrix} a \\ b \end{matrix}} \right\} c$	
in Atom- bzw. Mol%	$100 \left\{ \begin{matrix} \frac{a}{a+b} \cdot 100 \text{ Sn} \\ \frac{b}{a+b} \cdot 100 \text{ Cd} \end{matrix} \right.$	$0 \text{ SnCl}_2$ $100 \text{ CdCl}_2$
	$\left. \vphantom{\begin{matrix} \frac{a}{a+b} \cdot 100 \text{ Sn} \\ \frac{b}{a+b} \cdot 100 \text{ Cd} \end{matrix}} \right\} 100$	

d. h. der Ausgangspunkt liegt auf der oberen Abszisse ( $\text{CdCl}_2 = 100\%$ ) und teilt diese im Verhältnis  $b:a$ .

b) Da in der Gleichgewichtsmischung alle vier Stoffe vorhanden, muß sich SnCl<sub>2</sub> aus Sn bilden, wobei natürlich ebensoviel Cd gleichzeitig entsteht. Also

Reaktionsgemische:

	M-Ph	$\begin{matrix} x \text{ Sn} \\ \rightleftharpoons \\ x \text{ Cd} \end{matrix}$	S-Ph
in Grammatom-Mol	$a+x$ Sn $b+x$ Cd		$x$ SnCl <sub>2</sub> $c-x$ CdCl <sub>2</sub>
	$\left. \vphantom{\begin{matrix} a+x \\ b+x \end{matrix}} \right\} c$		
in Atom- bzw. Mol%	$100 \left\{ \begin{matrix} \frac{a+x}{a+b+x} \cdot 100 \text{ Sn} \\ \frac{b+x}{a+b+x} \cdot 100 \text{ Cd} \end{matrix} \right.$		$\frac{x}{c} \cdot 100 \text{ SnCl}_2$ $\frac{c-x}{c} \cdot 100 \text{ CdCl}_2$
	$\left. \vphantom{\begin{matrix} \frac{a+x}{a+b+x} \cdot 100 \text{ Sn} \\ \frac{b+x}{a+b+x} \cdot 100 \text{ Cd} \end{matrix}} \right\} 100$		

Ist

$$\frac{a+x}{a+b+x} \cdot 100 = \xi, \quad \frac{c-x}{c} \cdot 100 = \eta,$$

so ergibt sich

$$x = a - \xi \cdot \frac{a+b}{100} = c - \eta \cdot \frac{c}{100} \quad \text{oder} \quad \eta = \frac{c-a}{c} \cdot 100 + \frac{a+b}{c} \cdot \xi \quad (2)$$

d. h.: Der Ausgangspunkt bewegt sich auf der Geraden

$$\eta = \frac{c-a}{c} 100 + \frac{a+b}{c} \cdot \xi.$$

c) Nach Obigem liegen also unabhängig von der Art und Menge des indifferenten Zusatzes sämtliche Gleichgewichtspunkte, in deren Ausgangsgemischen nur  $\text{Sn}:\text{Cd}:\text{CdCl}_2 = a:b:c$ , auf einer Geraden durch die obere Abszisse von Fig. 1, so z. B. die Punkte  $F_1, F_2$ .

Variiert man in den Ausgangsgemischen z. B.  $b$  (die Cd-Menge) bei konstantem Verhältnis  $\text{Sn}:\text{CdCl}_2 = a:c$ , so bilden die Geraden, auf denen sich die zugehörigen Ausgangspunkte bewegen, ein Büschel mit dem Zentrum auf der rechten Ordinate (Fig. 1:  $S_3$ ), denn nach Gleichung (2) ergibt sich für

$$\xi(\text{Atom}\% \text{ Sn}) = 0, \quad \eta(\text{Mol}\% \text{ CdCl}_2) = \frac{c-a}{c} \cdot 100 = \text{const. für beliebiges } b.$$

## II. Den beiden Salzen und einem Metall.

### a) Ausgangsgemisch:

	M-Ph	S-Ph	
in Grammatom bzw. -Mol.	$a \left\{ \begin{array}{l} a \text{ Sn} \\ 0 \text{ Cd} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} b \text{ SnCl}_2 \\ c \text{ CdCl}_2 \end{array} \right\}$	$b + c$
in Atom- bzw. Mol%	$100 \left\{ \begin{array}{l} 100 \text{ Sn} \\ 0 \text{ Cd} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{b}{b+c} \cdot 100 \text{ SnCl}_2 \\ \frac{c}{b+c} \cdot 100 \text{ CdCl}_2 \end{array} \right\}$	$100$

d. h. der Ausgangspunkt liegt auf der linken Ordinate ( $\text{Sn} = 100\%$ ) und teilt diese im Verhältnis  $c:b$ .

b) Da in der Gleichgewichtsmischung alle vier Stoffe vorhanden, muß sich Cd aus  $\text{CdCl}_2$  bilden, wobei natürlich ebensoviel  $\text{SnCl}_2$  aus Sn entsteht. Also:

### Reaktionsgemische:

	M-Ph	$\begin{array}{c} x \text{ Cd} \\ \rightleftharpoons \\ x \text{ Sn} \end{array}$	S-Ph
in Grammatom-Mol.	$a \left\{ \begin{array}{l} a-x \text{ Sn} \\ x \text{ Cd} \end{array} \right\}$		$\left\{ \begin{array}{l} b+x \text{ SnCl}_2 \\ c-x \text{ CdCl}_2 \end{array} \right\}$
in Atom-Mol%	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{a-x}{a} \cdot 100 \text{ Sn} \\ \frac{x}{a} \cdot 100 \text{ Cd} \end{array} \right\}$		$\left\{ \begin{array}{l} \frac{b+x}{b+c} \cdot 100 \text{ SnCl}_2 \\ \frac{c-x}{b+c} \cdot 100 \text{ CdCl}_2 \end{array} \right\}$

Ist

$$\frac{a-x}{a} \cdot 100 = \xi, \quad \frac{c-x}{b+c} \cdot 100 = \eta,$$

so ergibt sich

$$x = a - \xi \cdot \frac{a}{100} = c - \eta \cdot \frac{b+c}{a} \quad \text{oder} \quad \xi = \frac{a-c}{a} \cdot 100 + \frac{b+c}{a} \cdot \eta \quad (3)$$

d. h. der Ausgangspunkt bewegt sich auf der Geraden

$$\xi = \frac{a-c}{a} \cdot 100 + \frac{b+c}{a} \cdot \eta.$$

c) Nach Obigem liegen wieder unabhängig vom Zusatz alle Gleichgewichtspunkte mit den Ausgangsgemischen  $\text{Sn} : \text{SnCl}_2 : \text{CdCl}_2 = a : b : c$  auf einer Geraden durch die linke Ordinate von Fig. 1.

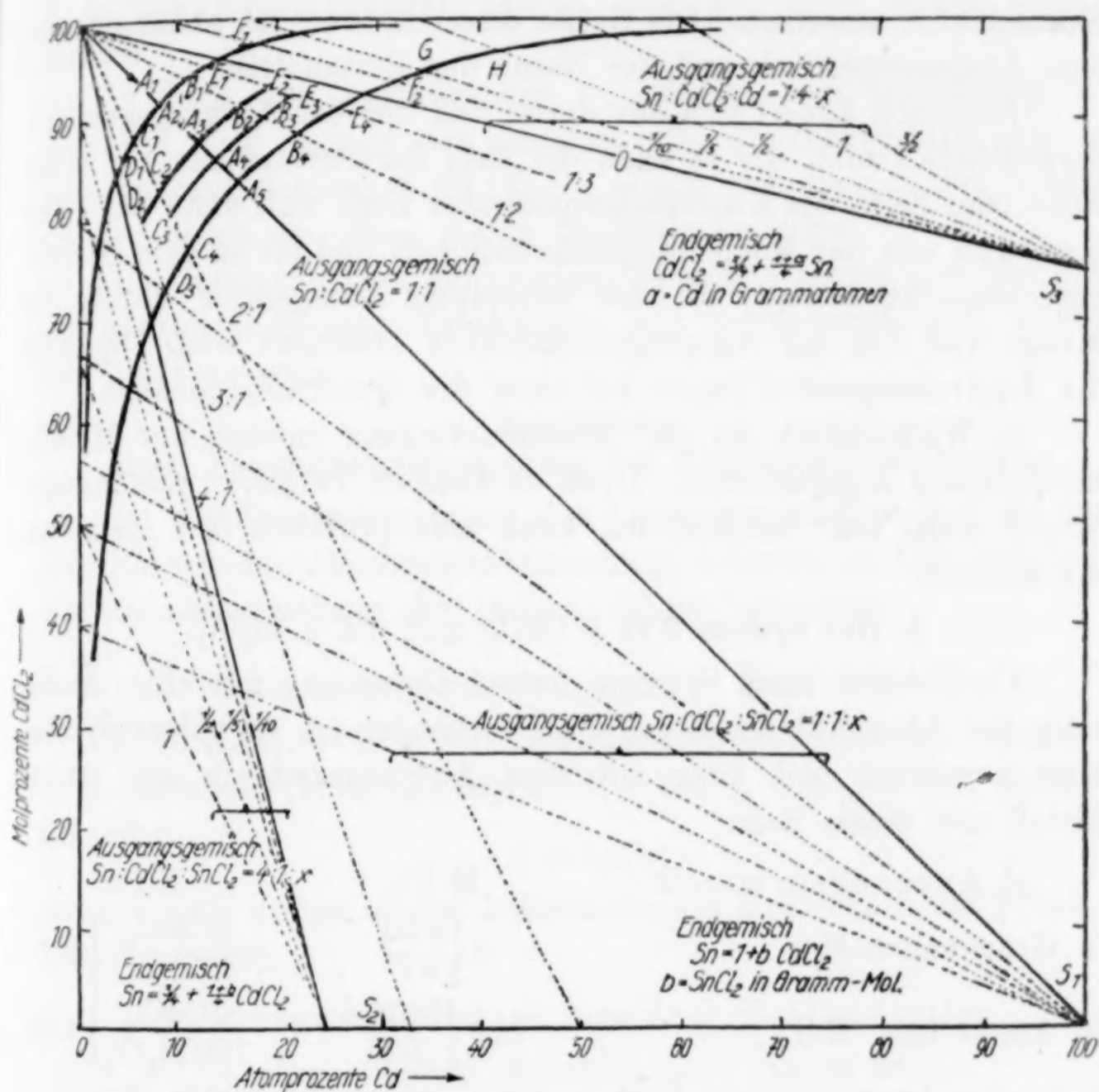


Fig. 1.

Variiert man in den Ausgangsgemischen z. B.  $b$  (die  $\text{SnCl}_2$ -Menge) bei konstant gehaltenem Verhältnis  $\text{Sn} : \text{CdCl}_2 = a : c$ , so bilden die Geraden, auf denen sich die zugehörigen Ausgangspunkte bewegen, wiederum ein Büschel mit dem Zentrum auf der unteren Abszisse (Fig. 1  $S_1, S_2$ ), denn nach Gleichung (3) (s. oben) ergibt sich für:

$$\eta(\text{Mol}^0/\text{o } \text{CdCl}_2) = 0, \quad \xi(\text{Atom}^0/\text{o } \text{Sn}) = \frac{a - c}{a} \cdot 100 = \text{const.}$$

für beliebiges  $b$ .

**Zusammenfassung.**

Bei den und nur den Systemen, bei deren Umsetzung sich die Atom- bzw. Molekülzahl nicht ändert, kommt das Gleichgewicht dadurch zustande, daß sich die gleiche Anzahl Metallatome, wie Salzmoleküle umsetzen. Die Größe dieser Zahl ( $x$ ) ist abhängig von dem Ausgangsgemisch und der Natur der Bestandteile.

Graphisch äußert sich das darin, daß der das Ausgangsgemisch darstellende Punkt, der je nach der Zahl der Bestandteile auf einer Ecke oder Seite des Koordinatenquadrates liegt, sich stets auf einer Geraden mit der Momentangeschwindigkeit und bis zu dem Gleichgewichtspunkt bewegt, die bei konstanter Temperatur durch die Menge und Art der Ausgangsbestandteile bestimmt sind. Speziell die Äquivalenzpunkte liegen auf einer der Quadratdiagonalen.

In Wirklichkeit ist der Reaktionsvorgang infolge der Metallnebelbildung komplizierter. Doch da diese im Vergleich zum Hauptprozeß meist sehr minimal ist, kann man praktisch fast stets von ihr absehen.

**3. Das System  $2 \text{Tl} + \text{CdCl}_2 \rightleftharpoons \text{Cd} + \text{Tl}_2\text{Cl}_2$ .**

Als Beispiel eines Systems, dessen Umsetzung mit einer Änderung der Atomzahl der Metallphase verbunden ist, sei obiges System kurz angeführt und zwar mit dem Ausgangsgemisch aus einem Metall und einem Salz.

a) Ausgangsgemisch:

	M-Ph	S-Ph
in Grammatom-Mol	$a \begin{Bmatrix} a \text{ Cd} \\ 0 \text{ Tl} \end{Bmatrix}$	$b \begin{Bmatrix} 0 \text{ CdCl}_2 \\ b \text{ Tl}_2\text{Cl}_2 \end{Bmatrix}$
in Atom- bzw. Mol%	$100 \begin{Bmatrix} 100 \text{ Cd} \\ 0 \text{ Tl} \end{Bmatrix}$	$100 \begin{Bmatrix} 0 \text{ CdCl}_2 \\ 100 \text{ Tl}_2\text{Cl}_2 \end{Bmatrix}$

d. h., der Ausgangspunkt liegt in der Quadratecke rechts oben.

b) Während der Umsetzung entstehen äquivalente Mengen von Tl und  $\text{CdCl}_2$ , also

Reaktionsgemische:

	M-Ph	$\xrightleftharpoons{2x \text{ Tl}}$	S-Ph
in Grammatom-Mol	$a + x \begin{Bmatrix} a - x \text{ Cd} \\ 2x \text{ Tl} \end{Bmatrix}$		$b - x \begin{Bmatrix} x \text{ CdCl}_2 \\ \text{Tl}_2\text{Cl}_2 \end{Bmatrix}$
in Atom- bzw. Mol%	$100 \begin{Bmatrix} \frac{a-x}{a+x} \cdot 100 \text{ Cd} \\ \frac{2x}{a+x} \cdot 100 \text{ Tl} \end{Bmatrix}$		$100 \begin{Bmatrix} \frac{x}{b} \cdot 100 \text{ CdCl}_2 \\ \frac{b-x}{b} \cdot 100 \text{ Tl}_2\text{Cl}_2 \end{Bmatrix}$

Ist  $\frac{2x}{a+x} \cdot 100 = \xi$ ,  $\frac{x}{b} \cdot 100 = \eta$ , so ergibt sich

$$x = \frac{a\xi}{200 - \xi} = \eta \cdot \frac{b}{100} \quad \text{oder} \quad \eta = \frac{a}{b} \cdot \frac{100\xi}{200 - \xi} = \frac{a}{b} \cdot \frac{\xi}{2 - \xi/100}, \quad (4)$$

d. h. der Ausgangspunkt bewegt sich auf einer Kurve höheren Grades.<sup>1)</sup>

c) Nach den Ausführungen 1c müssen also unabhängig von der Art und Menge des Zusatzes alle Gleichgewichtspunkte mit den Ausgangsgemischen  $\text{Cd}:\text{Ti}_2\text{Cl}_2 = a:b$  auf einer Kurve höheren Grades durch die obere rechte Quadratecke liegen.

Im Unterschied zu den vorigen Systemen setzen sich hier nicht die gleichen Mengen Metallatome und Salz-moleküle um, sondern nur äquivalente.

### Berechnung

einer Phasenzusammensetzung der Gleichgewichtsmischung.

Ist die Zusammensetzung des Ausgangsgemisches und die einer der Phasen der Gleichgewichtsmischung bekannt, so läßt sich leicht die Zusammensetzung der anderen Phase berechnen.

#### 1. Ausgangsgemisch aus zwei Bestandteilen.

Z. B.  $a \text{ Sn}$ ,  $b \text{ CdCl}_2$  in Grammatomen bzw. -Molen. Dann ist nach Gleichung (1) im Gleichgewicht  $\eta (\text{Mol}^\circ/\text{o} \text{ SnCl}_2) = a/b \xi (\text{Atom}^\circ/\text{o} \text{ Cd})$  oder

$$\xi = b/a \eta, \quad (1)$$

woraus sich  $\eta$  (bzw.  $\xi$ ) bei bekanntem  $a/b$  und bekanntem  $\xi$  (bzw.  $\eta$ ) berechnen läßt.

#### 2. Ausgangsgemisch aus drei Bestandteilen.

##### 1. Den beiden Metallen und einem Salz.

Z. B.  $a \text{ Sn}$ ,  $b \text{ Cd}$ ,  $c \text{ CdCl}_2$ . Dann ist nach Gleichung (2) im Gleichgewicht

$$\left. \begin{aligned} \eta (\text{Mol}^\circ/\text{o} \text{ CdCl}_2) &= \frac{c-a}{c} \cdot 100 + \frac{a+b}{c} \cdot \xi (\text{Atom}^\circ/\text{o} \text{ Sn}) \\ \text{oder} \\ \xi &= \frac{a-c}{a+b} \cdot 100 + \frac{c}{a+b} \cdot \eta, \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

woraus sich  $\eta$  (bzw.  $\xi$ ) bei bekanntem Verhältnis  $a:b:c$  und bekanntem  $\xi$  (bzw.  $\eta$ ) berechnen läßt.

<sup>1)</sup> Die in der SILBERSTEIN'schen Arbeit, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 137 (1924), 211 in Fig. 2 in eingezeichneten Graden  $ABCD$  bzw.  $EFGH$  sind daher unrichtig.

## II. Den beiden Salzen und einem Metall.

Z. B.  $a \text{ Sn}$ ,  $b \text{ SnCl}_2$ ,  $c \text{ CdCl}$ . Dann ist nach Gleichung (3), im Gleichgewicht

$$\left. \begin{aligned} \xi (\text{Atom}^{\circ}/_{\circ} \text{ Sn}) &= \frac{a-c}{a} \cdot 100 + \frac{b+c}{a} \eta (\text{Mol}^{\circ}/_{\circ} \text{ CdCl}_2) \\ \text{oder} \\ \eta &= \frac{c-a}{b+c} \cdot 100 + \frac{a}{b+c} \cdot \xi, \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

woraus sich  $\xi$  (bzw.  $\eta$ ) bei bekanntem Verhältnis  $a:b:c$  und bekanntem  $\eta$  (bzw.  $\xi$ ) berechnen läßt.

Graphisch stellt sich diese Berechnung sehr einfach dar als die Bestimmung des Schnittpunktes der durch das Ausgangsgemisch bestimmten Geraden [siehe Gleichungen (1), (2), (3) oben] mit der Parallelen zur Abszisse, bzw. Ordinate im Abstände  $\eta$  (bzw.  $\xi$ ), je nachdem die Salz- oder Metallphase analytisch bestimmt wurde.

**Bestimmung eines geeigneten Ausgangsgemisches.**

Natürlich kann man auch umgekehrt aus obigen drei Gleichungen bei bekanntem  $\xi$  und  $\eta$ ,  $a$  und  $b$  bzw.  $a$ ,  $b$ ,  $c$  zwar nicht einzeln, aber doch in ihrem Verhältnis zueinander ( $a:b$ , bzw.  $a:b:c$ ) berechnen, worauf es allein ankommt. Und zwar gehört zu einem bestimmten  $\xi$  und  $\eta$  ein bestimmtes Verhältnis  $a:b$ , aber unendlich viele Verhältnisse  $a:b:c$ , eine Tatsache, die schon dargelegt wurde.

1. In der Gleichgewichtsmischung seien  $\xi \text{ Atom}^{\circ}/_{\circ} \text{ Cd}$ ,  $\eta \text{ Mol}^{\circ}/_{\circ} \text{ SnCl}_2$ . Das Gleichgewicht soll aus 2 Bestandteilen aufgebaut werden:  $a \text{ Sn}$ ,  $b \text{ CdCl}_2$ .

Aus  $\xi = b/a \eta$ , Gleichung (1), folgt  $a:b = \eta:\xi$ .

2. In der Gleichgewichtsmischung seien  $\xi \text{ Atom}^{\circ}/_{\circ} \text{ Sn}$ ,  $\eta \text{ Mol}^{\circ}/_{\circ} \text{ CdCl}_2$ . Sie soll aus 3 Bestandteilen aufgebaut werden: I.  $a \text{ Sn}$ ,  $b \text{ Cd}$  und  $c \text{ CdCl}_2$ .

Aus  $\eta = 1 - \frac{a}{c} \cdot 100 + \frac{(a+b)}{c} \xi$ , Gleichung (2), folgt z. B. bei willkürlich gewähltem Verhältnis  $a:c$  ein eindeutig bestimmtes Verhältnis  $b:c$ .

II.  $a \text{ Sn}$ ,  $b \text{ SnCl}_2$  und  $c \text{ CdCl}_2$  (in Grammatom bzw. -Mol).

Aus  $\xi = 1 - \frac{c}{a} \cdot 100 + \frac{(b+c)}{a} \eta$ , Gleichung (3) folgt z. B. bei willkürlich gewähltem Verhältnis  $c:a$  ein eindeutig bestimmtes Verhältnis  $b:a$ .

D. h. also bei bekannter Zusammensetzung der Gleichgewichtsmischung kann man die Zusammensetzung eines geeigneten Ausgangsgemisches aus 2 bzw. 3 Bestandteilen berechnen.

Graphisch gestaltet sich diese Berechnung ganz einfach, was an einem Beispiel an Hand von Fig. 1 dargelegt sein soll.

Das Gleichgewicht, das durch Punkt *H* dargestellt wird, soll aus 3 Bestandteilen, nämlich Sn, Cd,  $\text{CdCl}_2$  aufgebaut werden und zwar sei nach willkürlicher Festsetzung im Ausgangsgemisch  $\text{Sn}:\text{CdCl}_2 = 1:4$  (in Grammatom bzw. -Mol). Frage:  $\text{Sn}:\text{Cd} = ?$

Man zeichnet zunächst die Gerade  $\text{SnCl}_2 (\text{Mol}^0/0) = \frac{1}{4} \text{Cd} (\text{Atom}^0/0)$  [Gleichung (1)], die sämtliche Gemische aus dem Ausgangsgemisch  $\text{Sn}:\text{CdCl}_2 = 1:4$  darstellt, und die die rechte Ordinate in  $S_3$  schneidet. Die Gerade  $S_3H$  teilt nun die obere Abszisse in dem gesuchten Verhältnis  $\text{Sn}:\text{Cd} = 66,67:33,33 = 1:\frac{1}{2}$ .

### Systematisches Vorgehen bei der Gleichgewichtsuntersuchung.

Das praktischste Vorgehen bei der Gleichgewichtsuntersuchung des als Beispiel gewählten Systems  $\text{Sn} + \text{CdCl}_2 \rightleftharpoons \text{Cd} + \text{SnCl}_2$  sei an Hand der graphischen Darstellung (Fig. 1) dargelegt.

Zunächst verwendet man Ausgangsgemische aus zwei Bestandteilen, einem Metall und dem nicht zugehörigen Salze, und zwar bei unserem System am besten Sn und  $\text{CdCl}_2$ , da  $\text{SnCl}_2$  äußerst hygroskopisch und daher einerseits sehr schwer wasserfrei zu erhalten und andererseits schwieriger als  $\text{CdCl}_2$  einzuwiegen ist. Man bestimmt hiermit zunächst den Äquivalenzpunkt ( $A_2$ ), d. h. den Punkt mit dem Ausgangsgemisch  $\text{Sn}:\text{CdCl}_2 = a:b$ , wobei  $a = b$ . Denn dieser ist bezüglich der Analyse aller Stoffe und auch bezüglich seiner Lage im Koordinatenquadrat, nämlich auf einer der Diagonalen am günstigsten, indem er ein ungefähres Bild von der Lage der Gleichgewichtskurve gibt. Darauf bestimmt man die Punkte rechts und links von  $A_2$ , nämlich  $B_1, C_1, D_1, E_1$  mit den Ausgangsgemischen  $\text{Sn}:\text{CdCl}_2 = a:b$ , wobei  $a < b$  und  $a > b$  und zwar in einfachen molaren Verhältnissen bis ungefähr zu  $\text{Sn}:\text{CdCl}_2 = 1:4$  bzw.  $4:1$ .

Zur Bestimmung der extremeren Punkte der Gleichgewichtskurve nimmt man nun zweckmäßig Ausgangsgemische aus 3 Bestandteilen, den zwei Metallen und einem Salz, bzw. den zwei Salzen und einem Metall und zwar bei unserem System am besten Sn, Cd,  $\text{CdCl}_2$  für die rechts von  $A_2$ , Sn,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_2$  für die links von  $A_2$  liegenden Punkte. Mit nur 2 Bestandteilen nämlich wird das

Mengenverhältnis der beiden Phasen hinsichtlich der Größe des Versuchsröhrchens, der Gleichgewichtseinstellung und der Analyse mit der Entfernung von  $A_2$  immer ungünstiger, indem eine verhältnismäßig sehr große Salzphase und eine äußerst kleine Metallphase (oder umgekehrt) miteinander zu schütteln und zu analysieren sind.

Bei unserer Untersuchung wurde so vorgegangen, daß für die rechts von  $A_2$  liegenden Punkte in den Ausgangsgemischen zu Sn und  $\text{CdCl}_2$  mit dem konstanten Mengenverhältnis 1:4, Cd im molaren Mengenverhältnis  $\frac{1}{10}$ ,  $\frac{1}{5}$ ,  $\frac{1}{2}$ , 1,  $\frac{3}{2}$  zugegeben wurde, für die links von  $A_2$  liegenden Punkte zu Sn und  $\text{CdCl}_2$  mit dem konstanten Mengenverhältnis 4:1,  $\text{SnCl}_2$  im molaren Verhältnis  $\frac{1}{10}$ ,  $\frac{1}{5}$ ,  $\frac{1}{2}$ , 1.

Die Geraden, die die Wege der Ausgangsgemische zu den Gleichgewichtsmischungen darstellen, bilden so die zwei Büschel  $S_2$  und  $S_3$ . Man kann natürlich auch andere Verhältnisse der drei Bestandteile in den Ausgangsgemischen wählen. So wurden die links von  $A_5$  liegenden extremeren Punkte der mit Bi maximal verschobenen Kurve aus solchen Gemischen erhalten, in denen stets  $\text{Sn}:\text{CdCl} = 1:1$  war, wozu  $\text{SnCl}_2$  in wechselnden Mengen, nämlich  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{3}{4}$ , 1,  $\frac{3}{2}$  im molaren Verhältnis zugegeben wurde, wobei sich das Geradenbüschel  $S_1$  ergibt.

Bei den Systemen mit Zusätzen wurden zunächst mit den Ausgangsgemischen  $\text{Sn}:\text{Cd}:\text{Zusatz} = a:b:x$ , wobei  $a = b$  und  $x$  in einfachem molaren Verhältnis dazu stand, die Äquivalenzpunkte  $A_1$ ,  $A_3$ ,  $A_4$ ,  $A_5$  der verschobenen Gleichgewichtskurven bis zur maximalen Verschiebung bestimmt. Die übrigen Punkte der Kurven gleicher Verdünnung — Isokonzentrationslinien — ergaben sich dann genau wie die Punkte der unverdünnten Kurve nach Obigem, indem nur das Verhältnis  $\frac{\text{Zusatz}}{\text{Sn} + \text{Cd}}$  bzw.  $\frac{\text{Zusatz}}{\text{SnCl}_2 + \text{CdCl}_2}$  konstant gehalten wurde.

*Frankfurt a. M., Institut für physikalische Chemie der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Mai 1928.

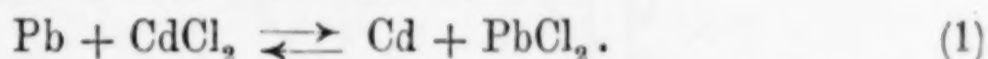
**Bemerkungen zum neuen Massenwirkungsgesetz V.**

**Zur Frage der Rolle der Molzahlen und die Lage der Äquivalenzpunkte.**

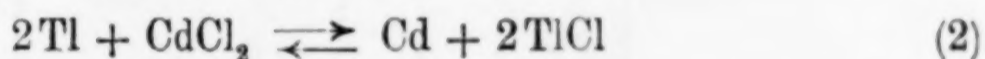
VON RICHARD LORENZ UND GEORG SCHULZ.

Mit 2 Figuren im Text.

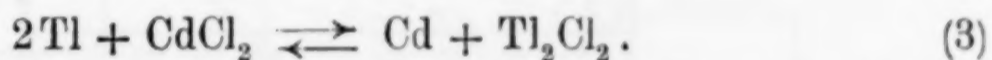
Wenn in einem schmelzflüssigen Gleichgewicht alle Reaktionsteilnehmer sich mit der gleichen Molzahl beteiligen, ist die Reaktionsgleichung sehr einfach, z. B. wird man schreiben



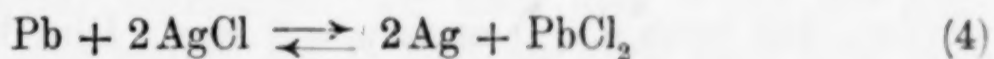
Wenn hingegen die Reaktionsteilnehmer mit verschiedenen Molzahlen wirken, können Zweifel entstehen. Z. B. kann das Thallium-Cadmium-Gleichgewicht geschrieben werden



oder aber



Die Frage der Assoziation des Thallochlorids im Schmelzfluß steht als solche hier nicht zur Untersuchung; die damit geschriebenen Gleichungen (2) und (3) sollen nur als Beispiel dienen. In der Tat glaubten LORENZ, FRAENKEL und SILBERSTEIN<sup>1)</sup> aus gewissen Verschiebungen dieses Gleichgewichts durch Zusätze, welche beobachtet werden konnten, Grund zu haben Gleichung (3) der Gleichung (2) vorzuziehen. Auch TUBANDT<sup>2)</sup> hat in ähnlichem Falle einen ähnlichen Schluß gezogen, indem er an Stelle von



schrieb



Wir glaubten im hiesigen Laboratorium eine Zeitlang, daß die Lage des Äquivalenzpunktes derartiger Gleichgewichte auf der Gleich-

<sup>1)</sup> R. LORENZ, W. FRAENKEL und J. SILBERSTEIN, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **137** (1924), 204; vgl. auch R. LORENZ, *Gesetz der chem. Massenwirkung*, Leipzig 1927, S. 95 und 151. (Im Nachfolgenden M. W. G. zitiert.)

<sup>2)</sup> E. TUBANDT und E. MÜNZING, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **160** (1927), 323.

gewichtsisotherme im Gleichgewichtsquadrat ausschlaggebend sein könnte für eine Entscheidung, in welcher Weise die Gleichung in solchen Fällen geschrieben werden muß.

### Das Gleichgewichtsdiagramm.

Um die nachfolgende Darlegung von vornherein völlig unmißverständlich zu machen, sollen zunächst ein paar Worte über das Gleichgewichtsdiagramm Platz greifen. Wir haben festgelegt, daß auf der quadratischen Gleichgewichtstafel (vgl. Fig. 1) jedes unter-

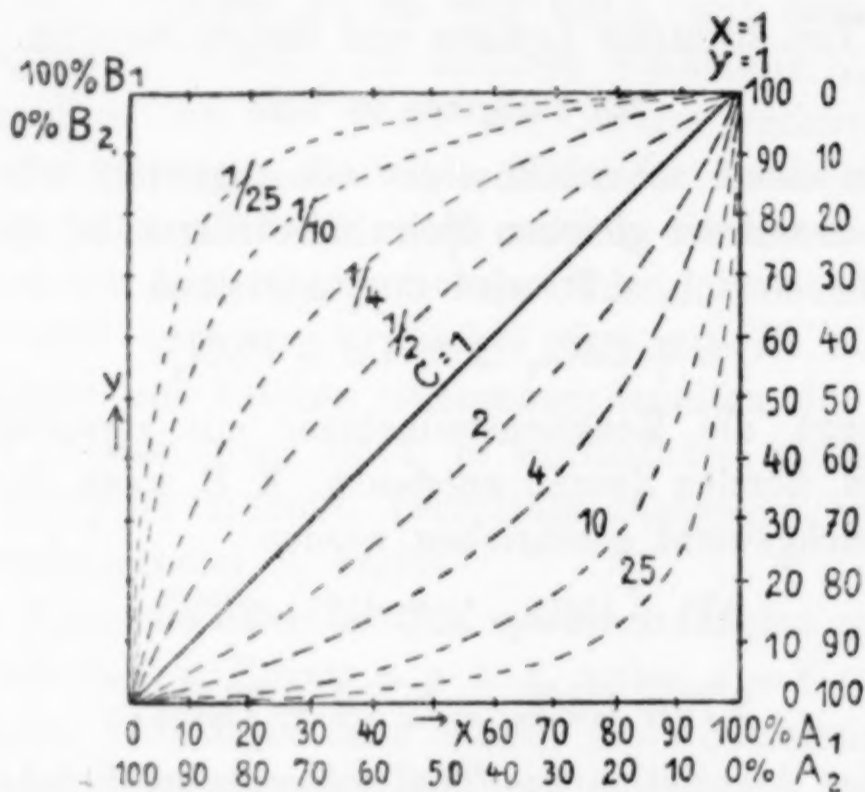
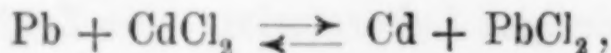


Fig. 1.

suchte Gleichgewicht in der Weise eingetragen werden soll, daß die (horizontale)  $x$ -Achse (Abszisse) des Koordinatensystems die Molprocente (oder Molenbrüche) der Metallphase, die (vertikale)  $y$ -Achse (Ordinate) die Molprocente (oder Molenbrüche) der im Gleichgewicht zugehörigen Salzphase darstellt. Hierbei sollen ferner  $x$  und  $y$  bei der Bezeichnung der chemischen Formel so gewählt werden, daß wenn  $x = 0$  auch  $y = 0$  wird. Dies bedeutet, daß man mit  $y$  das zu dem Metall  $x$  gehörige Salz bezeichnen soll. Z. B. soll man also in der Gleichung



wenn man die Molprocente (Atomprocente) Pb in der aus Pb + Cd bestehenden Metallphase mit  $x$  bezeichnet, dann die Molprocente PbCl<sub>2</sub> in der Salzphase (PbCl<sub>2</sub> + CdCl<sub>2</sub>) mit  $y$  bezeichnen

$$\text{Pb} = x, \quad \text{PbCl}_2 = y, \quad \text{Cd} = 1 - x, \quad \text{CdCl}_2 = 1 - y.$$

Es wird dann in der Gleichgewichtskurve für  $x = 0$  auch  $y = 0$  und für  $x = 1$  auch  $y = 1$ . Wenn kein Blei „im Gleichgewicht“ ist, ist auch kein  $\text{PbCl}_2$  vorhanden; das System besteht bei  $x = 0$  und  $y = x$  aus reinem  $\text{CdCl}_2$ , in welchem sich als Metallphase Cd befindet. Umgekehrt bei  $x = 1$  und  $y = 1$ .

Bezeichnet man in dieser Weise, dann laufen alle Gleichgewichtsisothermen im Gleichgewichtsquadrat von der linken unteren Ecke zur rechten oberen, wobei sie teils konvex nach oben, teils konvex nach abwärts gebogen sind. Würde für die Isothermen dieser schmelzflüssigen Gleichgewichte das ideale Massenwirkungsgesetz in der Form<sup>1)</sup>

$$\frac{x}{1-x} \cdot \frac{1-y}{y} = C = \text{Konst.}$$

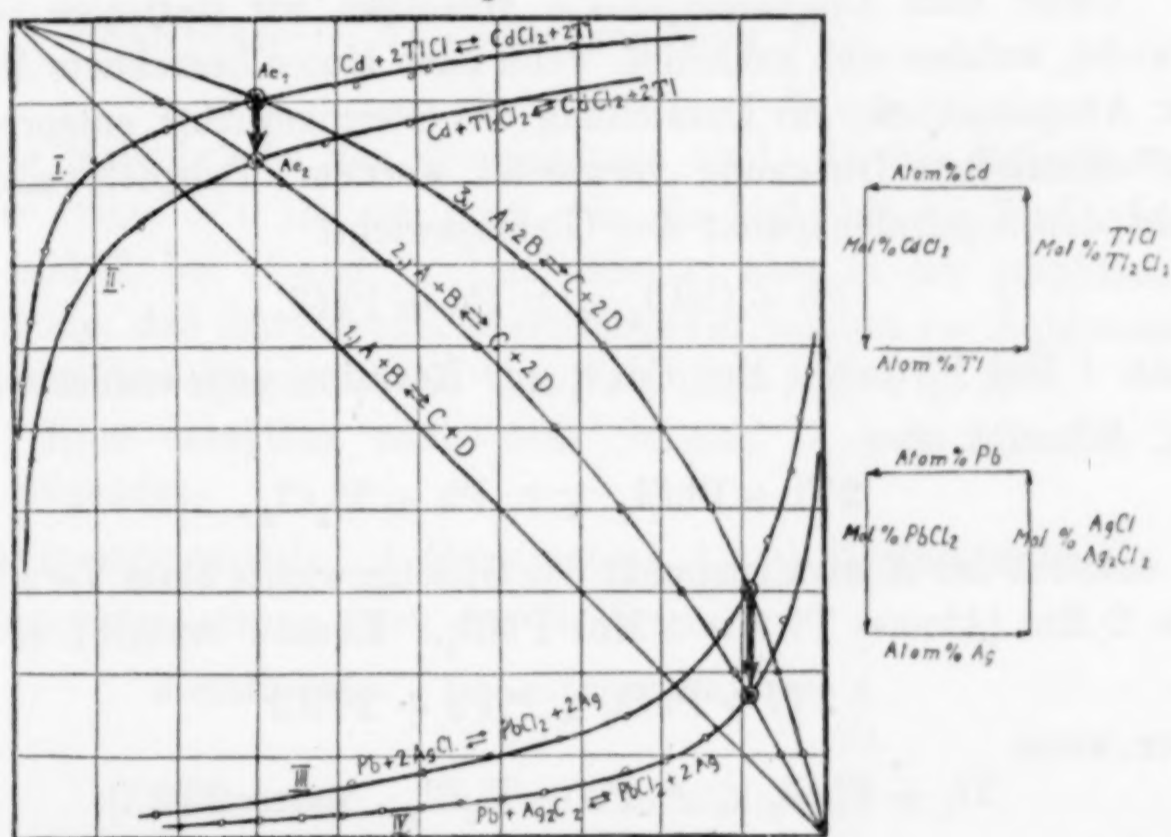


Fig. 2.

gelten, so würden diese in Gestalt symmetrischer Hyperbeln das Gleichgewichtsquadrat überziehen. Je nach dem Werte der Konstante  $C$  (größer oder kleiner als 1) sind sie nach oben oder nach unten gebogen (vgl. Fig. 1).

Der Wert  $C = 1$  liefert in der Gleichung

$$\frac{x}{1-x} \cdot \frac{1-y}{y} = 1$$

$x = y$ . Dies bedeutet, daß die Gleichgewichtsisotherme mit der Diagonale des Quadrates, von links unten nach rechts oben identisch ist.

<sup>1)</sup> In der Molenbruchform: (nicht Konzentration), vgl. hierüber R. LORENZ, M.W.G. S. 60ffg.

Er tritt ein, wenn die Komponenten gleich edel sind.<sup>1)</sup>

In Wirklichkeit laufen die Gleichgewichtsisothermen nicht in dem in Fig. 1 gezeichneten idealen Sinne, sondern unsymmetrisch, die Beispiele in Fig. 2 entsprechen dem neuen Massenwirkungsgesetz von der Form

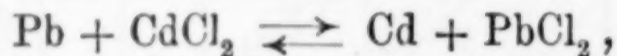
$$\frac{x}{1-x} \cdot \frac{1-y}{y} = K \cdot e^u$$

$$u = f(x, y, a, b),$$

worin  $u$  eine Funktion von  $x$ ,  $y$ , und der Größen  $a$  und  $b$  der VAN DER WAALS'schen Gleichung ist.<sup>2)</sup>

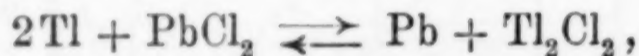
#### Auffindung des geometrischen Ortes der Äquivalenzpunkte.

Unter dem Äquivalenzpunkte verstehen wir dasjenige Gleichgewicht, welches sich ausbildet, wenn nach Molen berechnete Mengen der Ausgangsstoffe zur Darstellung des Gleichgewichts entsprechend der chemischen Gleichung verwendet werden. Beispielsweise entsteht der Äquivalenzpunkt des Gleichgewichts



wenn 1 Mol Pb mit 1 Mol  $\text{CdCl}_2$  zur Reaktion angewendet werden.

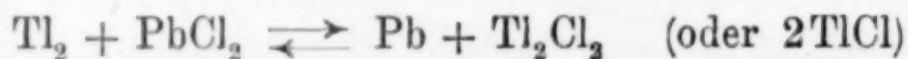
Schreibt man



so entsteht der Äquivalenzpunkt des Gleichgewichts beim Vermischen von 2 Mol (Atome) Tl mit 1 Mol  $\text{PbCl}_2$ . Ebenso entsteht er wenn



oder wenn



geschrieben wird.

Bei den meisten bis jetzt beobachteten schmelzflüssigen Gleichgewichten liegt der Äquivalenzpunkt auf der Diagonale des Koordinatenquadrats, die von links oben nach rechts unten gezogen ist (siehe Fig. 2); bei den bis jetzt untersuchten Systemen mit Änderung der Molekülzahl aber außerhalb dieser Strecke. Es wurde schon früher angegeben<sup>3)</sup>, wie man den geometrischen Ort der Gleich-

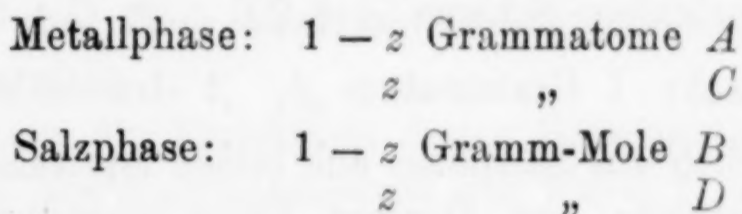
<sup>1)</sup> Wir haben kürzlich einen weiteren solchen Fall auf ganz anderem Gebiete aufgefunden, über den bald zu berichten sein wird.

<sup>2)</sup> M. W. G. S. 72 Gl. (5).

<sup>3)</sup> R. LORENZ UND P. WOLFF, Bemerkungen zum neuen Massenwirkungsgesetz IV. *Z. anorg. u. allg. Chem.* 174 (1928), 161.

gewichtspunkte findet, die entstehen, wenn man eine bestimmte Menge Ausgangsmaterial verwendet. Im folgenden werden diese Betrachtungen erweitert auf bestimmte Reaktionen eines allgemeinen Schemas und dabei die Lage des Äquivalenzpunktes genauer untersucht. Wir wollen nun der Reihe nach einige Reaktionsarten betrachten:

a) Eine Reaktion nach dem Schema  $A + B \rightleftharpoons C + D$ . Geht man hierbei aus von 1 Grammatom  $A$  (Metall) und 1 Gramm-Mol  $B$  (Salz) und läßt sich dies im Schmelzfluß umsetzen, so mögen  $z$  Grammatome  $A$  zur Salzphase gehen und  $z$  Mole Salz  $D$  bilden. Gleichzeitig gehen  $z$  Mole  $C$  zur Metallphase aus Salz  $B$ . Die Zusammensetzung der Phasen ist also folgende:

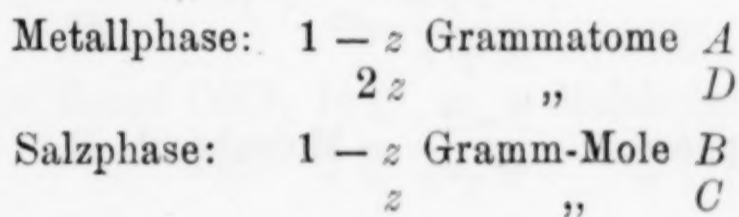


Die Molenbrüche der Komponenten sind, da die Molensumme in jeder Phase = 1 ist, so groß wie die Molzahl; sie sind gleich bei  $A$  und  $B$ , bei  $C$  und  $D$ . Das bedeutet aber in der graphischen Darstellung, daß der betreffende Gleichgewichtspunkt (= Äquivalenzpunkt) auf der Diagonale des Quadrats liegt (vgl. Fig. 2).

b) Eine Reaktion nach dem Schema  $A + B \rightleftharpoons C + 2D$  ergibt folgendes:

Ausgangsgemisch: 1 Grammatom  $A$ , 1 Gramm-Mole  $B$ .

Zusammensetzung nach der Reaktion:



Die Molensumme ist bei der Metallphase =  $1 + z$ , und bei der Salzphase = 1. Drückt man die Komponenten in Molenbrüche aus, so erhält man

$$\begin{array}{ll} \text{Metallphase:} & \frac{1 - z}{1 + z} = \text{Atom.-Bruch } A \\ & \frac{2z}{1 + z} = \quad \quad \quad \text{„} \quad D \\ \text{Salzphase:} & \frac{1 - z}{1} = \text{Molenbruch } B \\ & \frac{z}{1} = \quad \quad \quad \text{„} \quad C \end{array}$$

Setzen wir nun:

$$\frac{2z}{1-z} = \xi \quad \text{und} \quad \frac{z}{1} = \eta,$$

so werden  $\xi$  und  $\eta$  die Variablen einer Funktion, die graphisch den geometrischen Ort des Äquivalenzpunktes dieser Reaktion darstellt. Nach Elimination von  $z$  ergibt sich:

$$\eta = \frac{\xi}{2 - \xi}.$$

Die Wertepaare dieser Funktion wurden berechnet, und die Kurve in Fig. 2 eingezeichnet. Sie ist mit 2 bezeichnet.

c) Reaktion nach dem Schema  $A + 2B \rightleftharpoons C + 2D$ .

Ausgangsgemisch: 1 Grammatom  $A$ , 2 Gramm-Mole  $B$ .

$z$  Mole Metall  $A$  gehen zur Salzphase und bilden äquivalente Mengen Salz. In Grammatomen bzw. Gramm-Molen ausgedrückt lauten die Phasenzusammensetzungen nach der Reaktion:

Metallphase:  $1 - z$  Grammatome  $A$   
 $2z$  „  $D$

Salzphase:  $2 - 2z$  Gramm-Mole  $B$   
 $z$  „  $C$

in Molenbrüchen ausgedrückt:

Metallphase:  $\frac{1-z}{1+z} = \text{Atombruch } A$

$\frac{2z}{1+z} = \text{„ } D$

Salzphase:  $\frac{2-2z}{2-z} = \text{Molenbruch } B$

$\frac{2-z}{z} = \text{„ } C$

Wir bestimmen den geometrischen Ort des Äquivalenzpunktes

$$\frac{2z}{1+z} = \xi; \quad \frac{z}{2-z} = \eta;$$

Nach Elimination von  $z$  ergibt sich:

$$\eta = \frac{\xi}{4 - 3\xi}.$$

Diese Funktion ist in Fig. 2 graphisch dargestellt und mit 3 bezeichnet.

Bei den schmelzflüssigen Gleichgewichten zwischen Cadmium, Thallium und ihren Chloriden und Blei, Silber und ihren Chloriden ergab sich, daß der Äquivalenzpunkt auf der Kurve liegt, der die Reaktion  $A + 2B \rightleftharpoons C + 2D$  zugrunde liegt, wenn als Koordinaten die einfachen Mole  $\text{AgCl}$  und  $\text{TlCl}$  gewählt werden. Transformiert man jedoch diese Reaktionsgleichungen (in Fig. 1 Kurven I und III) auf die Form, die  $\text{TlCl}$  und  $\text{AgCl}$  als Doppelmolekül enthält, so verläßt der Äquivalenzpunkt den seitherigen geometrischen Ort (Kurve I und III) geht dann aber über auf die Kurve, die der Gleichung mit Doppelmolekülen entspricht [Kurve II und IV].

Eine Möglichkeit, aus der Lage des Äquivalenzpunktes auf die Anzahl der bei einer Reaktion beteiligten Moleküle zu schließen, gibt es also nicht.

Man kann die Richtigkeit dieser Behauptung auch rechnerisch zeigen. Um den Äquivalenzpunkt der Kurve II aus Kurve I zu erhalten, müssen wir die Zahlenwerte der Kurve I umrechnen. Wir brauchen hier nur die Transformation der Salzphase zu betrachten, da nur die Änderung der Molekulargewichte von Thallochlorid in Frage kommt. Die Werte der Metallphase bleiben unberührt. Da sämtliche Werte in Molenbrüchen ausgedrückt sind, kommt zur Berechnung folgende Formel in Betracht:

$$\frac{\frac{a_1}{m_1}}{\frac{a_1}{m_1} + \frac{a_2}{m_2}} = \frac{a_1}{a_1 + \frac{m_1}{m_2} a_2} = (\text{Molenbruch } \text{CdCl}_2)$$

$a_1$  = absolute Menge  $\text{CdCl}_2$  in g     $m_1$  = Molekulargewicht  $\text{CdCl}_2$

$a_2$  = „ „  $\text{TlCl}$  „ g     $m_2$  = „ Thallochlorid.

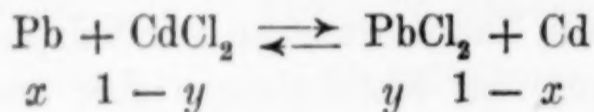
Fassen wir den Ausdruck  $m_1/m_2$  im Nenner ins Auge, so stellt er einen Bruch der Molekulargewichte dar. Zunächst ist  $m_2$  das einfache Molekulargewicht  $\text{TlCl}$ . Geht  $m_2$  dagegen über in  $\text{Tl}_2\text{Cl}_2$ , so sinkt der Bruch auf die Hälfte. Der Nenner des Molenbruches wird daher auch kleiner, der ganze Molenbruch größer. D. h. also: Da die Koordinaten der Metallphase nicht verändert werden, die Koordinaten der Salzphase in der Weise sich aber ändern, zugunsten der Vermehrung der Molprocente des Salzes ( $\text{CdCl}_2$ ), dessen Molekulargewicht nicht geändert wird, so muß der betreffende Punkt der Kurve sich parallel zur Koordinatenachse der Salzphase verschieben. In unserem speziellen Fall verläßt also der Äquivalenzpunkt die Kurve

und damit auch den geometrischen Ort und geht zur anderen Kurve und damit auch selbstverständlich zum anderen geometrischen Ort über. In der Fig. 2 ist die Richtung dieser Wanderung durch Pfeile gekennzeichnet. Diese Betrachtung gilt ganz allgemein und kann also auch für das System Pb gegen Ag angewendet werden.

Daß in Fig. 2 die mit (1) bezeichnete Diagonale die Lage der Äquivalenzpunkte aller Reaktionen enthält, bei denen eine Änderung der Molekülzahl nicht stattfindet, läßt sich übrigens in aller einfachster Weise einsehen. In der Fig. 2 bedeuten die Ordinaten  $y$  die Molenbrüche Salz, welche mit der Abszisse  $x$ , den Molenbrüchen Metall im Gleichgewichte sind. Die mit (1) bezeichnete Diagonale hat die Gleichung

$$\eta = 1 - \xi,$$

wo  $\eta$  die Ordinate und  $\xi$  die Abszisse bedeuten. Für den Fall eines Gleichgewichts ohne Änderung der Molekülzahlen, z. B.



gilt für den Äquivalenzpunkt immer:

$$y = 1 - x \quad \text{und} \quad x = 1 - y.$$

Diese Gleichungen bedeuten aber nichts anderes, als die oben angeführten Diagonalen.

*Frankfurt a. M., Institut für physikalische Chemie der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Mai 1928.

## Über höhere Polythionate.

Von A. KURTENACKER und A. CZERNOTZKY.

Bis vor kurzem war man der Ansicht, daß Polythionate mit mehr als 5 Atomen Schwefel nicht existieren und man führte auch theoretische Gründe an, welche die Existenz dieser Verbindungen auszuschließen schienen. Das von DEBUS<sup>1)</sup> aus der WACKENRODER'schen Flüssigkeit gewonnene, von ihm als Kaliumhexathionat bezeichnete Produkt hielt man für ein Gemisch von Kalumpentathionat und Schwefel.<sup>2)</sup> Eine jüngst erschienene Arbeit von E. WEITZ und F. ACHTERBERG<sup>3)</sup> zwingt jedoch, die Stellungnahme zu den höheren Polythionaten einer Revision zu unterziehen. Die genannten Forscher erhielten nämlich durch Einwirkung von konzentrierter Salzsäure auf Kaliumthiosulfat in Gegenwart einer kleinen Menge Kaliumnitrit farblose Kristalle, die nach ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften als reines Kaliumhexathionat,  $K_2S_6O_6$ , anzusprechen sind. Die Verfasser teilen außerdem mit, daß sie in den Mutterlaugen der Pentathionatherstellung nach RASCHIG<sup>4)</sup> bzw. FOERSTER und CENTNER<sup>5)</sup> Polythionate mit noch mehr als 6 Schwefelatomen auf 6 Sauerstoffatome beobachtet haben, bezüglich derer aber eine genauere Untersuchung noch aussteht.

Zahlreiche Analysen der nach Raschig, also durch Einwirkung von Salzsäure auf Thiosulfat in Anwesenheit kleiner Mengen Arsenit erhaltenen Lösungen führten uns schon vor längerer Zeit zu dem Schluß, daß hier Polythionate mit mehr als 5 Atomen Schwefel bzw. Anlagerungsprodukte von Schwefel an Pentathionat zugegen sein müssen. Obwohl die Versuche nicht abgeschlossen sind, teilen wir ihre Ergebnisse nachstehend mit, da sie im Zusammenhang mit der

<sup>1)</sup> H. DEBUS, *Ann.* **244** (1888), 110 ff.

<sup>2)</sup> E. H. RIESENFELD und G. W. FELD, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **119** (1921), 225; F. RASCHIG, Schwefel- und Stickstoffstudien, Leipzig u. Berlin 1924, S. 275.

<sup>3)</sup> E. WEITZ und F. ACHTERBERG, *Ber.* **61** (1928), 399.

<sup>4)</sup> F. RASCHIG, Schwefel- und Stickstoffstudien, S. 275.

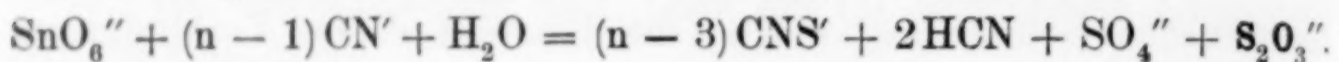
<sup>5)</sup> F. FOERSTER und K. CENTNER, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **157** (1926), 48.

Veröffentlichung von WEITZ und ACHTERBERG vielleicht von Interesse sind.

Unser Nachweis der höheren Polythionate gründet sich auf die Resultate der Sulfit- und Cyanidmethode<sup>1)</sup> in den untersuchten Lösungen. Die Sulfitmethode beruht darauf, daß die Polythionate mit mehr als 3 Schwefelatomen mit überschüssigem Alkalisulfit sofort unter Bildung von Thiosulfat reagieren, das mit Jod titriert wird:



Die Cyanidmethode beruht auf der Wechselwirkung der Polythionate mit Alkalicyanid im Sinne der Gleichung:



Auch hier wird das entstandene Thiosulfat mit Jod titriert. Wie die Gleichungen zeigen, wird für Tetrathionat nach der Sulfit- und Cyanidmethode gleich viel Jod verbraucht, für Pentathionat verhalten sich die verbrauchten Jodmengen wie 2:1, für Hexathionat muß sich das Verhältnis 3:1 ergeben, für Heptathionat 4:1 usw.

Allerdings ist zu berücksichtigen, daß ein über das Verhältnis 2:1 hinausgehender Jodverbrauch außer durch höhere Polythionate auch durch kolloid gelösten Schwefel verursacht werden kann. Der kolloide Schwefel geht nämlich mit Sulfit glatt in Thiosulfat über, das eine entsprechende Menge Jod verbraucht, mit Cyanid liefert er aber lediglich Rhodanid, das unter den Titrationsbedingungen auf das Jod ohne Einfluß ist.

Nach den Untersuchungen von ENGELS, RAFFO, ODÉN und anderen<sup>2)</sup> entsteht bei der Einwirkung von konzentrierten Mineralsäuren (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) auf Thiosulfat kolloider Schwefel, dessen Hydrosol gegen Elektrolyte ziemlich beständig ist und das nach P. BARY<sup>3)</sup>, sowie H. FREUNDLICH und SCHOLZ<sup>4)</sup> durch Pentathionsäure weiter stabilisiert wird. Um auf kolloiden Schwefel zu prüfen, führten wir mit den nach RASCHIG gewonnenen Lösungen Parallelversuche aus, bei welchen die Polythionatlösung einmal direkt, das andere Mal nach Zusatz von Lanthanchlorid analysiert wurde. In beiden Fällen ergaben sich durchaus übereinstimmende Resultate. Damit kann die

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. A. KURTENACKER und E. GOLDBACH, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **166** (1927), 184.

<sup>2)</sup> Vgl. ABEGG's Handbuch d. anorg. Chem. IV. Bd., 1. Abt., 1. Hälfte, S. 636 ff.

<sup>3)</sup> P. BARY, *Compt. rend.* **171** (1920), 433.

<sup>4)</sup> H. FREUNDLICH und P. SCHOLZ, *Kolloidchem. Beihefte* **16** (1923), 234.

Abwesenheit von kolloidem Schwefel als erwiesen betrachtet werden, denn selbst sehr feindisperser Schwefel müßte durch das als Koagulationsmittel vorzüglich wirksame Lanthanchlorid ausgeflockt werden.<sup>1)</sup>

Nach RASCHIG soll die Pentathionsäure bei der Einwirkung von Salzsäure auf Thiosulfat in Gegenwart von Arsenit zunächst in einer polymeren Form, nämlich als Dipentathionsäure auftreten, die mit Natriumcarbonat nur halb so viel Schwefel frei machen soll wie die gewöhnliche Pentathionsäure. Da die Möglichkeit bestand, daß auch unsere Analysenmethoden durch die Dipentathionsäure beeinflußt werden, untersuchten wir die Angelegenheit näher. Unerwarteterweise stellte sich heraus, daß das von RASCHIG zur Pentathionatbestimmung empfohlene Natriumcarbonatverfahren auch in normalen Pentathionatlösungen viel zu niedrige Zahlen liefert. Entgegen der Annahme RASCHIG's wird nämlich nur ein Bruchteil des Pentathionats nach der Gleichung:  $S_5O_6'' = S + S_4O_6''$  zersetzt, die größere Menge geht ohne Schwefelabscheidung in Thiosulfat über. In den mit arseniger Säure frisch hergestellten Flüssigkeiten ist die Schwefelabscheidung besonders gering. Dies ist aber nicht auf eine besondere Form der Pentathionsäure zurückzuführen, sondern auf die in diesen Lösungen vorhandene schweflige Säure, die eine gewisse Menge Schwefel in Thiosulfat überführt. Bindet man die schweflige Säure an Formaldehyd, so erhält man annähernd dieselben Zahlen wie in normalen Pentathionatlösungen. Es liegt demnach kein Grund zur Annahme einer Dipentathionsäure vor.

Für die durch Einwirkung von Salzsäure auf Thiosulfat in Gegenwart von Arsenit hergestellten Lösungen lag das von uns gefundene Verhältnis der Jodverbrauche nach der Sulfit- und Cyanidmethode zwischen 2:1 und 3:1. Aus diesen Analysenergebnissen allein kann kein eindeutiger Schluß auf die Zusammensetzung der Lösungen gezogen werden, denn es fehlen die Mittel, um zu entscheiden, ob neben Pentathionat nur Hexa- oder auch Heptathionat vorliegt. Selbst Reaktionen, welche die An- oder Abwesenheit von Tetrathionat beweisen könnten, sind vorläufig unbekannt. Um unsichere Annahmen zu vermeiden, berechnen wir aus den Ergebnissen der Sulfit- und Cyanidmethode den mittleren Schwefelgehalt  $n$  der vorhandenen Polythionate  $S_nO_6''$ , der sich aus den Jodverbrauchen

<sup>1)</sup> Vgl. E. HEINZE, *Journ. prakt. Chem.* [2] 99 (1919), 173; A. GUTBIER, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 152 (1926), 167; sowie zahlreiche Untersuchungen von FOERSTER und seinen Mitarbeitern.

nach der Sulfitmethode ( $a$  Äquiv.) und der Cyanidmethode ( $b$  Äquiv.) auf Grund der S. 180 angeschriebenen Gleichungen zu  $n = a/b + 3$  ergibt.

In Tab. 1 sind die Werte von  $n$  für die aus Thiosulfat in Gegenwart von Arsenit gewonnenen Lösungen verzeichnet. Die genaue Ausführung der Versuche ist S. 185 angegeben.

Tabelle 1.

Vers.-Nr.	Die ursprüngliche Lösung enthält			$n$
	pro Liter		pro Mol	
	Mole $S_2O_3''$	Mole HCl	$S_2O_3''$ Mole HCl	
1	1,9	3,3	1,7	4,95
2	2,1	3,8	1,8	5,03
3	1,8	3,3	1,8	5,00
4	1,8	3,9	2,2	5,22
5	1,7	3,6	2,1	5,07
6	1,5	4,4	2,9	5,30
7	1,25	6,1	4,9	5,52
8	1,25	6,1	4,9	5,50

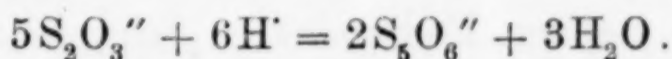
Man sieht, daß  $n$  um so größer wird, je mehr Salzsäure man pro Mol Thiosulfat angewendet, je stärker sauer die Flüssigkeit also nach vollzogener Umsetzung ist. Eine Lösung, die in ihrer Zusammensetzung dem reinen Pentathionat entspricht, entsteht nur in relativ schwacher Acidität (Versuch 2 und 3). Die Versuche 7 und 8 sind bezüglich der Acidität und der sonstigen Bedingungen fast genau nach der von RASCHIG für die Herstellung von Pentathionat gegebenen Vorschrift ausgeführt. Wie aber ersichtlich, sind die Lösungen weit entfernt, reines Pentathionat zu enthalten, denn dem gefundenen Wert von  $n$  würde z. B. ein Gemisch von je 50% Penta- und Hexathionat entsprechen.

Konzentriert man die vorstehend erhaltenen Lösungen bei niedriger Temperatur, so scheiden sich, falls das Eindampfen längere Zeit benötigt, kleine Mengen Schwefel (neben Chlornatrium) ab; es tritt Geruch nach Schwefeldioxyd auf und schließlich hinterbleiben mehr oder weniger gelb gefärbte, ölige Flüssigkeiten von der Dichte 1,5—1,6, die stets Polythionate mit einem höheren durchschnittlichen Schwefelgehalt enthalten, als die verdünnten Ausgangslösungen. Z. B. stieg der Wert von  $n$  in Versuch 3 von 5,0 auf 5,1, in Versuch 6 von 5,30 auf 5,54, in Versuch 8 von 5,50 auf 5,78. In den konzentrierten Flüssigkeiten sind gleichzeitig beträcht-

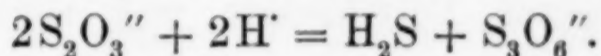
liche Mengen Schwefelsäure nachweisbar, während die ursprünglichen Lösungen höchstens Spuren davon enthalten.

Die Gewinnung reinen Hexathionates aus den konzentrierten Lösungen ist uns bis jetzt nicht gelungen; es entstanden immer Kristalle, die nach der Analyse Gemische von Penta- und Hexathionat vorstellen. Ihre wäßrigen und essigsäuren Lösungen zersetzen sich bald unter Abscheidung von Schwefel. Das von WEITZ und ACHTERBERG empfohlene, offenbar sehr zweckmäßige Umkristallisieren aus starker Salzsäure wurde noch nicht versucht.

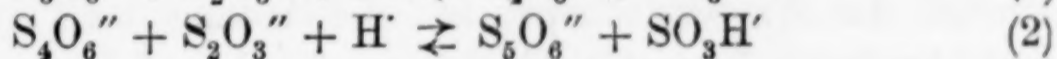
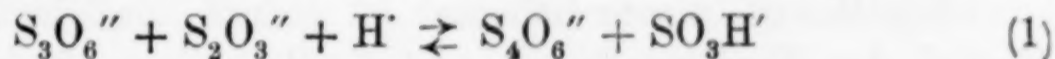
Bezüglich des Mechanismus der Bildung der höheren Polythionate sei folgendes angeführt: Man nimmt gewöhnlich an, daß das in saurer Lösung aus Thiosulfat primär gebildete Polythionat das Pentathionat sei:



H. BASSETT und R. G. DURRANT<sup>1)</sup> vertreten in der letzten Zeit die abweichende Ansicht, daß zunächst das Trithionat entstehe:

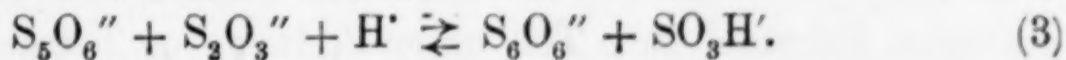


Ohne auf die Berechtigung der einen oder anderen Ansicht einzugehen, sei festgestellt, daß in einer nur schwach angesäuerten Lösung von Thiosulfat Tri-, Tetra- und Pentathionat nebeneinander zugegen sind. Die drei Polythionate sind miteinander durch die bekannten Gleichgewichte:



verknüpft.<sup>2)</sup> Durch Erhöhung der Wasserstoffionenkonzentration werden die Gleichgewichte nach rechts, also zugunsten der höheren Polythionate verschoben. Bei gleicher Wasserstoffionenkonzentration und unter sonst gleichen Bedingungen liegt das Gleichgewicht (1) weiter rechts als das Gleichgewicht (2).

Es ist anzunehmen, daß zwischen Penta- und Hexathionat ein den vorstehenden analoges Gleichgewicht existiert:



In schwach saurer Lösung muß dieses Gleichgewicht ganz auf der Pentathionatseite liegen, zur Erzielung einer bestimmten Rechtsverschiebung ist zweifellos eine höhere Acidität erforderlich als in

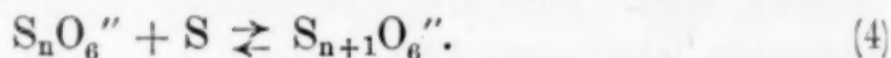
<sup>1)</sup> H. BASSETT und R. G. DURRANT, *Journ. Chem. Soc. London* 1927, 1401.

<sup>2)</sup> Vgl. ABEGG's Handbuch d. anorg. Chem. IV. Bd., 1. Abt., 1. Hälfte, S. 563.

Gleichgewicht (2). Dem Gleichgewicht (3) (und event. entsprechenden Gleichgewichten zwischen noch höheren Polythionaten) verdanken die höheren Polythionate vermutlich ihre Bildung. Je höher die Acidität ist, um so mehr müssen die niederen Polythionate verschwinden und um so mehr schwefelreichere Polythionate müssen entstehen. Dies stimmt mit den Versuchsergebnissen überein.

Auch die oben (S. 182) festgestellte Anreicherung der höheren Polythionate beim Konzentrieren der nach RASCHIG dargestellten Lösungen steht mit dem angegebenen Schema in Einklang. Außer der Zunahme des Schwefelgehaltes der Polythionate beobachtet man hier die Bildung von freiem Schwefel, schwefliger Säure und Sulfat. Der Vorgang vollzieht sich offenbar so, daß während des lange dauernden Eindampfens ein Teil des Penta-(Tetra-)thionates zerfällt, wobei neben den stabilen Endprodukten Schwefel und Sulfat Thiosulfat als Zwischenprodukt entsteht. Dieses setzt sich in der immer stärker sauer werdenden Flüssigkeit mit weiterem Pentathionat unter Bildung höherer Polythionate und schwefliger Säure ins Gleichgewicht.

Statt die Bildung der höheren Polythionate auf die Wechselwirkung mit Thiosulfat nach den Gleichgewichten (1) bis (3) zurückzuführen, könnte man auch an eine direkte Anlagerung von Schwefel denken:



Ein Mangel dieses Schemas ist jedoch, daß in ihm der große Einfluß der Wasserstoffionen auf die Bildung der Polythionate nicht zum Ausdruck kommt.<sup>1)</sup> Außerdem ist darauf hinzuweisen, daß es sehr schwer gelingt, aus niederen Polythionaten und freiem Schwefel höhere aufzubauen. Schwefel in fester Form oder in kolloider Lösung läßt sich scheinbar überhaupt nicht an Polythionate anlagern.<sup>2)</sup> Nur für Schwefel im Entstehungszustande erhielten BASSETT und DURRANT (l. c.) Resultate, die im Sinne der Reaktion (4) ausgelegt werden können. Sie beobachteten nämlich, daß in Gegenwart von Trithionsäure aus Schwefelwasserstoff und Jod in Freiheit gesetzter Schwefel zum Teil unter Bildung von Tetrathionsäure aufgenommen wird. Ein entsprechender Versuch, Tetrathionat in Pentathionat überzuführen, mißlang.

<sup>1)</sup> Vgl. ABEGG's Handbuch d. anorg. Chem. IV. Bd., 1. Abt., 1. Hälfte, S. 579.

<sup>2)</sup> Vgl. E. HEINZE, *Journ. prakt. Chem.* [2] 99 (1919), 109; E. H. RIESENFELD und G. W. FELD, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 119 (1921), 227; F. DEMÖFF, Dissert. Hannover 1923; H. BASSETT und R. G. DURRANT, *Journ. Chem. Soc. London* 1927, 1432.

## Versuche.

Überführung von Thiosulfat in Polythionat nach RASCHIG: In Anlehnung an die von RASCHIG angegebene Vorschrift zur Herstellung von Pentathionat wurden Lösungen von je 125 g krist. Natriumthiosulfat ( $= \frac{1}{2}$  Mol) in 130—150 cm<sup>3</sup> Wasser mit 8—20 cm<sup>3</sup> n/1-Natriumarsenit versetzt, auf  $-10$  bis  $-15^{\circ}$  abgekühlt und mit 75—200 cm<sup>3</sup> ebenfalls stark gekühlter konzentrierter Salzsäure vermischt. Nach dem Absaugen von dem abgeschiedenen Chlornatrium setzte man die Lösungen unter Vakuum und ließ sie unter Durchleiten eines langsamen Luftstromes über Nacht an die Wasserstrahlpumpe angeschlossen. Dies hatte den Zweck, die entstehende schweflige Säure möglichst rasch und vollständig aus der Flüssigkeit zu entfernen, und damit ihre zersetzende Wirkung auf die höheren Polythionate hintanzuhalten. Am nächsten Morgen wurde der aus Arsensulfid und Schwefel bestehende Niederschlag abgesaugt. In einigen Fällen schied man vorher das noch in Lösung befindliche Arsen mittels Schwefelwasserstoff ab und entfernte den Überschuß des letzteren durch Evakuieren und Durchleiten von Luft. Zur Analyse wurden je 20 cm<sup>3</sup> der klaren Lösung auf 100 cm<sup>3</sup> verdünnt und für die einzelnen Bestimmungen je 10 cm<sup>3</sup> der verdünnten Flüssigkeit ( $= 2$  cm<sup>3</sup> der ursprünglichen Lösung) entnommen. Trithionat konnte in den Lösungen nicht nachgewiesen werden; Sulfit, Thiosulfat und Sulfat waren höchstens in Spuren zugegen. Die nach der Sulfit- und Cyanidmethode durchgeführte Bestimmung der höheren Polythionate wurde in einigen Fällen durch die Ermittlung des Bromatverbrauches<sup>1)</sup> und des Gesamtschwefelgehaltes kontrolliert. Die Bestimmung des letzteren erfolgte durch Oxydation der Schwefelverbindungen mit Brom und Titration des erhaltenen Sulfates nach dem Benzidinverfahren.

Wie aus Tab. 2 zu entnehmen ist, stimmen die Ergebnisse der Polythionatbestimmung mit den beiden letztgenannten Verfahren recht gut überein, ein Beweis, daß die Polythionate tatsächlich die gefundene Zusammensetzung besitzen und weiter, daß außer den Polythionaten keine anderen Schwefelverbindungen zugegen sind.

<sup>1)</sup> Vgl. A. KURTENACKER und K. BITTNER, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 142 (1925), 123.

Tabelle 2.

Überführung von Thiosulfat in Polythionat in Gegenwart von Arsenit.

125 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , gelöst in 130–150  $\text{cm}^3$   $\text{H}_2\text{O}$ , versetzt mit 8–20  $\text{cm}^3$  n-Arsenit und x  $\text{cm}^3$  HCl (D = 1,19).<sup>1</sup>

Versuchs-Nr.	cm <sup>3</sup> HCl (1,19)	Flüssigkeitsvolumen cm <sup>3</sup>	Analyseenergebnisse für 2 cm <sup>3</sup> Lösung								Polythionatausbeute in % des S <sub>2</sub> O <sub>6</sub> <sup>''</sup> -S.
			SO <sub>3</sub> <sup>''</sup> -Methode cm <sup>3</sup> 0,1 n-J	CN'-Methode cm <sup>3</sup> 0,1 n-J	Millimole Polythionat	BrO <sub>3</sub> <sup>'</sup> -Meth. cm <sup>3</sup> n-BrO <sub>3</sub> <sup>'</sup>		Benzidin- Meth. cm <sup>3</sup> 0,1 n-NaOH			
						Ge- funden	Be- rechnet	Ge- funden	Be- rechnet		
1	72,5	267	26,88	13,78	1,38 S <sub>4,95</sub> O <sub>6</sub> <sup>''</sup>	26,88	27,15	—	—	91	
2	75	240	29,04	14,32	1,43 S <sub>5,03</sub> O <sub>6</sub> <sup>''</sup>	28,68	28,88	71,92	71,91	86	
3	75	278	26,00	13,02	1,30 S <sub>5,00</sub> O <sub>6</sub> <sup>''</sup>	25,90	26,01	—	—	90	
4	90	302	22,84	10,28	1,03 S <sub>5,22</sub> O <sub>6</sub> <sup>''</sup>	—	—	—	—	81	
5	90	282	25,86	12,51	1,25 S <sub>5,07</sub> O <sub>6</sub> <sup>''</sup>	—	—	—	—	91	
6	120	332	22,78	9,92	0,99 S <sub>5,30</sub> O <sub>6</sub> <sup>''</sup>	—	—	—	—	87	
7	200	398	19,23	7,64	0,76 S <sub>5,52</sub> O <sub>6</sub> <sup>''</sup>	18,13	17,65	41,97	42,18	84	
8	200	395	19,57	7,84	0,78 S <sub>5,50</sub> O <sub>6</sub> <sup>''</sup>	18,42	18,01	44,15	43,10	85	

Wie S. 180 angegeben, führten wir zu einzelnen der vorstehenden Bestimmungen Parallelversuche aus, bei welchen die Lösungen mit 5  $\text{cm}^3$  0,03 n- $\text{LaCl}_3$  versetzt wurden. Die Ergebnisse stimmten mit den vorstehenden vollkommen überein, z. B. wurden in Versuch 6 nach Zusatz von  $\text{LaCl}_3$  für die Sulfitmethode 22,76, 22,79  $\text{cm}^3$  0,1 n-J, für die Cyanidmethode 9,93  $\text{cm}^3$  0,1 n-J verbraucht.

Die in der letzten Rubrik der Tabelle verzeichneten prozentischen Polythionatausbeuten sind aus den Ergebnissen der Sulfit- und Cyanidmethode berechnet. Die Zahlen dürften etwas zu niedrig sein, da sich bei den verschiedenen Operationen kleine Substanzverluste nicht vermeiden ließen.

Einwirkung von Natriumcarbonat auf Pentathionat: Um den Pentathionatgehalt einer Lösung zu bestimmen, versetzt man sie nach RASCHIG<sup>1)</sup> mit überschüssigem Natriumcarbonat (z. B. mit 50  $\text{cm}^3$   $\frac{3}{1}$  n- $\text{Na}_2\text{CO}_3$  für 25  $\text{cm}^3$  Lösung) und läßt 1 Stunde bei Zimmertemperatur stehen. Der ausgefallene Schwefel wird abfiltriert, mit rauchender Salpetersäure zu Schwefelsäure oxydiert und diese nach der Benzidinmethode mit Lauge titriert. Nach der Gleichung:



<sup>1)</sup> F. RASCHIG, Schwefel- und Stickstoff-Studien, Leipzig-Berlin 1924, S. 279.

sollen für 1 Mol Pentathionat 2000 cm<sup>3</sup> n/1-Lauge bei der Titration verbraucht werden. Unsere Zahlen liegen viel niedriger. Für eine Lösung von 2,67 Millimolen Kaliumpentathionat wurden z. B. 20,3 bis 20,8 cm<sup>3</sup> n/10-NaOH benötigt, was nur etwa 770 cm<sup>3</sup> n-NaOH pro Mol Pentathionat entspricht.

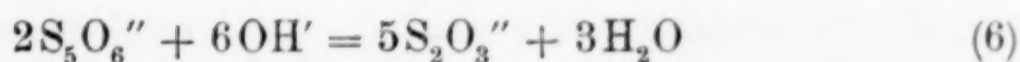
Bei den in der folgenden Tabelle zusammengestellten Versuchen wurden alle Reaktionsprodukte bestimmt. 50 cm<sup>3</sup> der Kaliumpentathionatlösung von dem in der zweiten Rubrik angegebenen Gehalt wurden mit 2 cm<sup>3</sup> 0,03 n-LaCl<sub>3</sub> und 100 cm<sup>3</sup> 0,3 n-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Vers. 9 und 10) bzw. 3 n-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Vers. 11 und 12) versetzt. Der nach einstündigem Stehen bei Zimmertemperatur abgeschiedene Schwefel wurde abfiltriert und, wie oben angegeben, weiter behandelt. Die Analyse des Filtrates erfolgte nach dem vor kurzem beschriebenen Verfahren.<sup>1)</sup>

Tabelle 3.

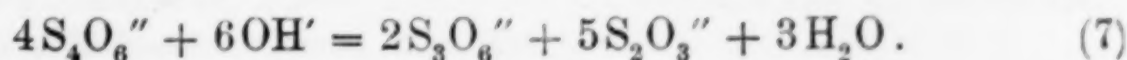
Umsetzung zwischen K<sub>2</sub>S<sub>5</sub>O<sub>6</sub> und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Vers.- Nr.	Angew. Millimole K <sub>2</sub> S <sub>5</sub> O <sub>6</sub>	Entstandene Millimole				Summe Schwefel	
		S	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ''	S <sub>3</sub> O <sub>6</sub> ''	S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> ''	angew.	gefunden
9	1,99	0,75	3,02	—	0,76	9,95	9,83
10	1,99	0,73	3,19	—	0,71	9,95	9,95
11	1,91	0,76	3,96	0,31	—	9,55	9,61
12	1,91	0,75	4,00	0,29	—	9,55	9,62

Wie ersichtlich, sind von 100 Molen Pentathionat unabhängig von der Konzentration des Natriumcarbonates nur etwa 36—39 Mole unter Schwefelabscheidung, also im Sinne der Gleichung (5) zerfallen. Der Hauptteil des Pentathionates ist entsprechend der Gleichung:



in Thiosulfat übergegangen. Die in den Versuchen 9 und 10 gefundenen Zahlen entsprechen den Forderungen der Gleichungen (5) und (6) genau. In den Versuchen 11 und 12 wurde kein Tetrathionat gefunden, dagegen Trithionat und eine größere Menge Thiosulfat. Offenbar ist das Tetrathionat in der hier vorhandenen, stark alkalischen Lösung bereits in Trithionat und Thiosulfat zerlegt worden:



Die Resultate stimmen mit dieser Gleichung gut überein.

<sup>1)</sup> A. KURTENACKER und E. GOLDBACH, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **166** (1927), 177.

Aus dem vorstehenden ergibt sich, daß Pentathionat durch Natriumcarbonat bei weitem nicht quantitativ in Schwefel und Tetrathionat zerlegt wird, wie RASCHIG annimmt, sondern daß die Zersetzung selbst in verdünnter Natriumcarbonatlösung viel weiter geht. Die Verhältnisse liegen hier ähnlich wie bei der Einwirkung verdünnter Alkalilauge auf Pentathionat.<sup>1)</sup> Keinesfalls ist das Natriumcarbonatverfahren zur Bestimmung des Pentathionats geeignet.

Zur Untersuchung des Verhaltens der mit Arsenit frisch hergestellten Lösungen wandten wir ähnliche Verhältnisse an, wie sie RASCHIG als Beispiel anführt. Eine Lösung von 40 cm<sup>3</sup> n-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 20 cm<sup>3</sup> 0,1 n-NaH<sub>2</sub>AsO<sub>3</sub> wurde mit 120 cm<sup>3</sup> 2n-HCl versetzt und auf 200 cm<sup>3</sup> verdünnt. Nach 16stündigem Stehen filtrierte man von dem ausgefallenen As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> und S ab und untersuchte das Filtrat. 50 cm<sup>3</sup> desselben enthielten, nach unseren Methoden analysiert, 3,66 Millimole S<sub>5,09</sub>O<sub>8</sub>'' und 2,1 Millimole HSO<sub>3</sub>'. Zur Titration des mit Natriumcarbonat abgeschiedenen Schwefels wurden 19,9 cm<sup>3</sup> 0,1 n-NaOH verbraucht, statt der berechneten 79,6 cm<sup>3</sup>. Versetzte man die Lösung aber vor dem Zusatz des Natriumcarbonates mit 10 cm<sup>3</sup> Formaldehyd, so stieg der Laugeverbrauch in zwei Versuchen auf 24,3 bzw. 27,7 cm<sup>3</sup>. In schwefligsäurefreien Pentathionatlösungen verursacht der Formaldehyd keine merkliche Änderung des Laugeverbrauches. Demnach ist die ohne Formaldehyd gefundene, geringe Schwefelabscheidung in den mit Arsenit hergestellten Lösungen auf die vorhandene schweflige Säure zurückzuführen.

<sup>1)</sup> Vgl. A. KURTENACKER und M. KAUFMANN, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 148 (1925), 375.

*Brünn, Deutsche technische Hochschule, Laboratorium für anorganische, physikalische und analytische Chemie.*

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Juni 1928.

## Koordination und Atomstruktur.

VON PRIYADARANJAN RÂY.<sup>1)</sup>

Seit der Entwicklung der Elektronentheorie der Valenz, die auf der neueren Atomstruktur beruht, sind verschiedene Versuche gemacht worden, die Konstitution der koordinativen Komplexe im Lichte dieser Theorie darzustellen. Es sind hier zu erwähnen KOSSEL<sup>2)</sup>, SIDGWICK<sup>3)</sup>, LOWRY<sup>4)</sup>, FOWLER<sup>5)</sup>, WELO und BAUDISCH<sup>6)</sup>, BUTLER<sup>7)</sup>, BOSE<sup>8)</sup>, CABRERA<sup>9)</sup> u. a. Die Ansichten von KOSSEL, BUTLER, BOSE und CABRERA erklären aber nicht ausreichend den Bildungsmechanismus sowie die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Komplexverbindungen. SIDGWICK's Ansicht bringt ohne Zweifel einen wichtigen Beitrag zur Lösung dieser Frage; sie ist auch geschickt gestützt worden von LOWRY, FOWLER und besonders von WELO und BAUDISCH, die versucht haben, die magnetische Suszeptibilität mit der Konstitution der Komplexe in Verbindung zu bringen.

In der vorliegenden Arbeit wird eine umfassende Ansicht über die Konstitution der Komplexverbindungen auf Grund der Annahmen von SIDGWICK entwickelt.

Zunächst muß man zwei Klassen von Komplexverbindungen unterscheiden; die starken oder vollkommenen und die schwachen oder unvollkommenen Komplexe. Zu den ersten gehören alle Komplexe von  $\text{Co}^{+++}$ ,  $\text{Pt}^{++}$ ,  $\text{Pt}^{+++}$ ,  $\text{Cr}^{+++}$ ,  $\text{Rh}^{+++}$ ,  $\text{Ir}^{+++}$ ,  $\text{Ir}^{++++}$  usw. Diese sind ausgezeichnet durch ihre außerordentliche Komplexität und charakteristische chemische Eigenschaften. Die übrigen sogen. Komplex-

<sup>1)</sup> Aus dem englischen Manuskript ins Deutsche übertragen von I. KOPPEL-Berlin.

<sup>2)</sup> KOSSEL, *Ann. Phys.* **49** (1916), 229.

<sup>3)</sup> SIDGWICK, *Journ. Chem. Soc.* **123** (1923), 725.

<sup>4)</sup> LOWRY, Diskussion, *Farad. Soc.* (1923); *Chem. and Ind.* **42** (1923), 316.

<sup>5)</sup> FOWLER, Diskussion, *Farad. Soc.* (1923).

<sup>6)</sup> WELO u. BAUDISCH, *Nature* **116** (1925), 606.

<sup>7)</sup> BUTLER, *Trans. Farad. Soc.* **21** (1925), 349.

<sup>8)</sup> BOSE, *Z. Phys.* **35** (1925), 213, 219.

<sup>9)</sup> CABRERA, *J. Phys. Radium* **6** (1925), 276.

verbindungen gehören in die zweite Klasse und verhalten sich wie Übergangsformen zwischen echten Komplexen und Doppelsalzen oder Molekularverbindungen. Den ersten kann also nach SIDGWICK in mehr oder weniger hohem Grade die Konfiguration eines Edelgases zugeschrieben werden. Nimmt man die abgeänderte Form der SMITH-STONER'schen Elektronenverteilung in den verschiedenen Gruppen und Untergruppen an<sup>1)</sup>, so ergeben sich für eine Anzahl von starken Komplexen die in der Tabelle 1 zusammengestellten Elektronenverteilungen.

Tabelle 1.

Name	Zahl der Elektronen in den verschiedenen Gruppen					<sup>n</sup> Bohr (Zahl von Bohr's Magnetonen)
	K <sub>11</sub> -M <sub>22</sub>	M <sub>32</sub>	M <sub>33</sub>	N <sub>11</sub>	N <sub>2</sub>	
Cr+++ . . .	18	3	—	—	—	3
Cr+++-komplex	18	3	6	—	6	3
Fe++ . . .	18	3	3	—	—	4
Fe++-komplex	18	4	6	2	6	Dia (Diamagnetisch).
Fe+++ . . .	18	3	2	—	—	5
Fe+++-komplex	18	4	6	1	6	1
Co+++ . . .	18	4	2	—	—	2,5
Co+++-komplex	18	4	6	2	6	Dia

In dieser Aufstellung ordnen sich die zwölf koordinierten Einheiten in sechs Paaren von Teilkreisen, die zu der M<sub>33</sub>-Untergruppe und der N<sub>2</sub>-Gruppe des Zentralatoms gehören. Es wird hier angenommen, daß die N<sub>2</sub>-Gruppe sich nicht in zwei Untergruppen N<sub>21</sub> und N<sub>22</sub> spaltet, da sie vorher keine eigenen vom Zentralatom gelieferten Elektronen enthielt. Jede einzelne Elektronenbahn von M<sub>33</sub> ist so mit einer von N<sub>2</sub> gekuppelt unter Bildung eines Paares von Teilbahnen für jede koordinierte Einheit des sechsfachen Komplexes. Hierdurch wird die Äquivalenz der sechs Einheiten erhalten, so daß keinerlei Unterschiede auftreten. Sie können demnach dargestellt werden durch symmetrische Verteilung in den Ecken eines regulären Oktaeders, wie es nach WERNER's Theorie erforderlich ist. Die so erzielte Konfiguration ist der des nächsten inerten Gases, Krypton, ähnlich.

Die Konstitution der vollkommenen sechsfachen Komplexe von Molybdän, Rhodium, Iridium und Platin kann in ähnlicher Weise dargestellt werden. Bei den vollkommenen vierfachen Komplexen von Palladium und Platin nimmt man an, daß die acht gemein-

<sup>1)</sup> SMITH, *Chem. and Ind.* 43 (1924), 323; STONER, *Phil. Mag.* (6) 48 (1924), 719.

samen Elektronen in gleicher Weise zwischen den  $N_{32}$ - und  $O_{22}$ -Niveaus bei Palladium und  $O_{32}$ - und  $P_{22}$ -Niveaus beim Platin verteilt sind wie Tabelle 2 zeigt.

Tabelle 2.

Name	Zahl der Elektronen in den verschiedenen Gruppen						$n_{\text{Bohr}}$
$\text{Pd}^{++}$ -komplex	$K_{11}-N_{22}$ 36	$N_{32}$ 4	$N_{33}$ 6	$O_{11}$ 2	$O_{21}$ —	$O_{22}$ 4	Dia
$\text{Pt}^{++}$ -komplex	$K_{11}-O_{22}$ 68	$O_{32}$ 4	$O_{33}$ 6	$P_{11}$ 2	$P_{21}$ —	$P_{22}$ 4	Dia

Die meisten Werte für die magnetischen Suszeptibilitäten der einfachen und komplexen Ionen sind aus ROSENBOHM's Resultaten<sup>1)</sup> entnommen. Um die Beziehung zwischen magnetischem Moment und Elektronenkonfiguration der Komplexe zum Ausdruck zu bringen, wurde mit LADENBURG<sup>2)</sup> angenommen, daß nur die unvollständigen Gruppen zur Entwicklung paramagnetischer Eigenschaften beitragen.

Bei den schwachen oder unvollkommenen Komplexen wie  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{NH}_3$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$  usw., die ihrem Komplexcharakter mehr oder weniger leicht durch thermische oder andere physikalische Störungen verlieren, die wie BILTZ und HÜTTIG<sup>3)</sup> gezeigt haben, stufenweise bei Temperatursteigerung dissoziieren und so Unterschiede der angelagerten Molekeln erkennen lassen und die weiterhin fast dasselbe magnetische Moment wie die einfachen Ionen besitzen, kann man ohne Zwang annehmen, daß die verschiedenen angelagerten Einheiten Elektronen mit dem Zentralatom in verschiedenen äußeren Niveaus gemeinsam haben, so daß die ursprüngliche Elektronenverteilung des Zentralions unverändert bleibt. Dies gilt auch für viele Salzhydrate wie  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  usw. Die Konfiguration ist beispielsweise für derartige Kobaltverbindungen in Tabelle 3 angegeben.

Im Licht der obigen Darstellung kann dieser Typus der unvollkommenen Komplexe als „Anlagerungskomplex“ bezeichnet werden, im Gegensatz zu den vollkommenen Komplexen, die demnach als „Durchdringungskomplexe“ oder „Einlagerungskomplexe“ anzusehen sind, da im letzten Fall ein mehr oder weniger weit nach innen gelegenes Niveau der Elektronen die gemeinsamen Elektronen enthält.

<sup>1)</sup> ROSENBOHM, Z. phys. Chem. 93 (1919), 693.

<sup>2)</sup> LADENBURG, Naturwiss. 8 (1920), 6.

<sup>3)</sup> HÜTTIG, Z. anorg. u. allg. Chem. 123 (1922), 42.

Tabelle 3.

Name	Zahl der Elektronen in verschiedenen Niveaus.							$n_{\text{Bohr}}$
	$K_{11}-M_{22}$	$M_{32}$	$M_{33}$	$N_{11}$	$N_{21}$	$N_{22}$	$N_{32}$	
$\text{Co}^{++}$ . . . . .	18	3	4	—	—	—	—	4
$\text{Co}^{++}$ -komplex (vierfach)	18	3	4	2	2	4	—	4
$\text{Co}^{++}$ -komplex (sechsfach)	18	3	4	2	2	4	4	4

Zum Schluß möge darauf hingewiesen werden, daß die folgenden Faktoren, die die Bildung von Komplexverbindungen beherrschen, zu berücksichtigen sind:

1. Ladung des Zentralions, welches die Quelle der Anziehung bildet;
2. Neigung des Zentralions, die Konfiguration des nächsthöheren Edelgases anzunehmen;
3. Art der Elektronenverteilung im Zentralatom;
4. die Koordinationsgruppen müssen derart beschaffen sein, daß sie für jede koordinative Bindung zwei Elektronen auf das Zentralion übertragen können.

Der unter 1. genannte Faktor schließt auch den Einfluß des Volumens des Zentralions ein, je geringer das Volumen, um so stärker ist die Anziehung.

Über die Natur der Elektronenverteilung im Zentralion (Nr. 3) scheint die folgende Annahme nützlich zu sein:

Je zwei Elektronen neigen zu einem engen Zusammenschluß. Ein einzelnes Elektron in einer verhältnismäßig weit außen liegenden Untergruppe ist ziemlich instabil. Die Stabilität jeder Untergruppe nimmt mit der Zahl der darin enthaltenen Elektronen zu.

Wegen weiterer Einzelheiten sei verwiesen auf die Arbeit im *Journal of the Indian Chemical Society*, V. 1 (1928), 73.

*Calcutta, University College of science and technology.*

Bei der Redaktion eingegangen am 3. April 1928.

## Die Bestimmung der magnetischen Sättigung von Eisencarbid.

Von F. STÄBLEIN und K. SCHROETER.

Mit 7 Figuren im Text.

In dieser Zeitschrift haben MAURER und HARTMANN<sup>1)</sup> über das chemische Verhalten des Eisencarbides  $\text{Fe}_3\text{C}$  berichtet und MAURER und STÄBLEIN<sup>2)</sup> über dessen elektrische Eigenschaften. Auf Anregung des jeweilig erstgenannten der Vorstehenden unternahmen die beiden Verfasser eine Reihe von Versuchen, um auch die magnetischen Eigenschaften, d. h. den magnetischen Sättigungswert des Eisencarbides festzustellen. Es hat wenig Sinn, etwa die vollständige Kurve aufzustellen, die die Induktion in Abhängigkeit von der Feldstärke darstellt; hierzu würde man auch ein kompaktes Stück Carbid von einfacher geometrischer Form benötigen. Wertvoller ist die Kenntnis des Sättigungswertes. Da man die Sättigung eines Gemisches als eine additive Eigenschaft der einzelnen Bestandteile ansehen darf<sup>3)</sup>, könnte man alsdann damit aus der chemischen Zusammensetzung wenigstens das ungefähre Verhalten eines gegebenen Stahles bei höheren Feldstärken berechnen. C. BENEDICKS<sup>4)</sup> versuchte 1904 aus magnetischen Messungen an Kohlenstoffstählen auf die Sättigung des Carbides zu schließen, doch war die angewandte Feldstärke von ungefähr 200 Gauss hierfür ungenügend. Eine gewisse Annäherung an den tatsächlichen magnetischen Sättigungs-

<sup>1)</sup> E. MAURER u. F. HARTMANN, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 136 (1924), 75—98.

<sup>2)</sup> E. MAURER u. F. STÄBLEIN, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 137 (1924), 115—124.

<sup>3)</sup> Wie von MAURER u. SCHMIDT [*Mitt. K.W. I. f. Eisenf.* 2 (1921), 18—20] festgestellt, ist obiges für die Koerzitivkraft von Gültigkeit. Für die max. Permeabilität konnte es von letzteren Verfassern nicht nachgewiesen werden, doch muß man bedenken, daß die angewendete Feldstärke nur 150 Gauss betrug. Daß die Annahme innerhalb gewisser Fehlergrenzen, zum mindesten für Kohlenstoffstähle zutreffend ist, kann auf Grund der guten Übereinstimmung des in vorliegender Arbeit experimentell und rechnerisch ermittelten Sättigungswertes des  $\text{Fe}_3\text{C}$  angenommen werden.

<sup>4)</sup> C. BENEDICKS, *Thèse Upsala* 1904, 50. Kommissionsverlag A. Felix, Leipzig.

wert durch Anwendung außerordentlich hoher Feldstärken gelang erst GÜMLICH<sup>1)</sup> sowie SAITO.<sup>2)</sup> GÜMLICH ermittelte durch Extrapolation aus den Sättigungswerten für Kohlenstoffstähle den für das Eisencarbid zu 14800 Gauss. Die den Messungen zugrunde liegenden Stähle hatten allerdings nur einen höchsten Kohlenstoffgehalt von etwas über 1,5%, so daß die geradlinige Verlängerung der Sättigungskurve bis 6,67% C, wo das ganze Gefüge aus Eisencarbid bestehen würde, eine gewisse Ungenauigkeit nicht ausschließt. SAITO bestimmte an elektrolytisch dargestelltem Eisencarbid nach der Isthmus-Methode mit einem großen du Bois-Elektromagneten (5 bis 13500 Gauss) unmittelbar die spezifische maximale Magnetisierungsintensität  $J_{\text{spez.}}$  zu 135 Gauss. Durch die Angabe dieses Wertes  $J_{\text{spez.}}$  kann die Verwendung eines absoluten Wertes für das spez. Gewicht des Eisencarbides vermieden werden.

Aus der Magnetisierungsintensität  $J_{\infty} = 1250$  Gauss eines weißen Roheisens mit 3,75% C berechnete SAITO unter Verwendung der spez. Gewichte von reinem Eisen (7,86) und Eisencarbid (7,07), sowie unter Zugrundelegung eines  $J_{\infty}$  für Elektrolyteisen von 1670 Gauss die spez. Magnetisierung  $J_{\text{spez.}}$  ebenfalls zu 135 Gauss. Eine derartige Übereinstimmung wäre überraschend genau. Setzt man jedoch den der Wirklichkeit bedeutend näher kommenden Wert für das spez. Gewicht von 7,64 ein und den tatsächlichen Wert für die Magnetisierungsintensität des Elektrolyteisens  $J_{\infty} = 1720$  Gauss<sup>3)</sup>, so erhält man als magnetischen Sättigungswert für das Eisencarbid

$$4\pi J_{\infty} = 11260 \text{ Gauss, d. i. } J_{\text{spez.}} = 117 \text{ Gauss.}$$

#### Versuchsanordnung.

Ihren wichtigsten Teil bildete ein von der Fa. Max Kohl, Chemnitz, gelieferter großer Elektromagnet, Bauart nach WEISS.<sup>4)</sup> Hier möge die Nennung der Hauptdaten genügen: Der magnetische Kreis besteht aus einer starken Schiene, auf dem die beiden Polstücke, jedes bestehend aus einem senkrechten und einem wagerechten Teil, zur Grobeinstellung des gewünschten Polabstandes gleiten können. Die

<sup>1)</sup> E. GÜMLICH, *Wissensch. Abh. d. Phys.-Techn. Reichsanst.* 4 (1918), 334.

<sup>2)</sup> S. SAITO, *Sc. Reports I*, 9 (1920), 319.

<sup>3)</sup> E. GÜMLICH, *Wissenschaftl. Abhandl. d. Phys.-Techn. Reichsanstalt* 4 (1918), 334.  $4\pi J_{\infty} = 21620$  Gauss, d. h.  $J_{\infty} = 1720$  Gauss.

<sup>4)</sup> P. WEISS, vgl. im Handb. d. Phys. GEIGER u. SCHEEL, Berlin 16 (1927) den Artikel: E. GÜMLICH, Herstellg. und Ausmessung magnetischer Felder, S. 754, Abb. 4.

Feineinstellung des Polabstandes geschieht durch Schraubenspindeln mittels Handrad. Die eigentlichen Magnetschenkel sind Eisenzylinder von 100 mm Durchmesser mit ebenen Endflächen, die durch Paßstücke einen im Lauf der Untersuchung nicht geänderten Abstand von 15 mm erhielten. Beide haben eine durchgehende zentrale Bohrung von 10 mm Durchmesser, durch die eine zylindrische Probe von nur wenig geringerer Stärke und 50 mm Länge derart eingeführt wird, daß sie mit ihrem mittleren Teil den 15 mm breiten Luftspalt überbrückt, während die beiden Enden noch in den Polschuhen stecken. Die beiden wagerechten Teile der Polstücke tragen je eine wassergekühlte Magnetisierungsspule von rund 1200 Windungen,

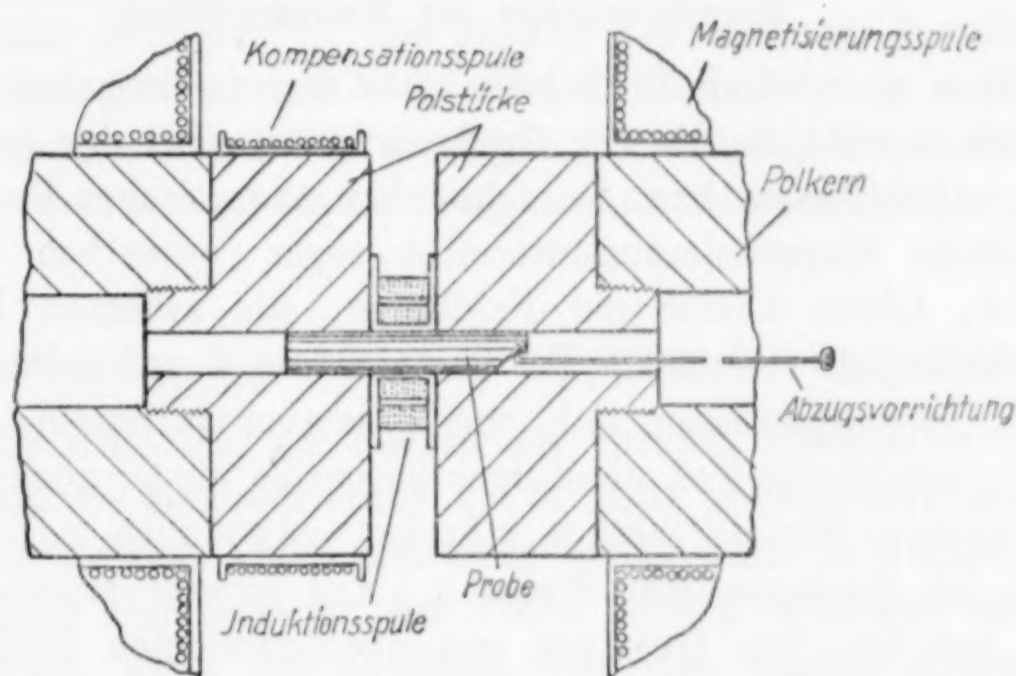


Fig. 1. Anordnung der Probe im Magneten.

die bis 20 Amp. belastet werden kann. Die Erregung von im Höchstfall rund 50000 Amp.-Windungen befindet sich demnach in unmittelbarer Nähe des Luftspaltes, wodurch der nutzlose Streufluß in mäßigen Grenzen bleibt. Der Erregerstrom konnte durch Widerstände einreguliert und an einem Präzisionsamperemeter abgelesen werden. Bei dem angegebenen Polabstand war im Luftspalt in Achsennähe eine Höchstfeldstärke von etwas über 12000 Gauss erreichbar, ein Wert, der in den meisten Fällen vollkommene Sättigung bewirkt. Eine teilweise Darstellung des Elektromagneten gibt Fig. 1. Einen weiteren Hauptbestandteil der Versuchsanordnung bildete ein aperiodisch gedämpftes ballistisches Galvanometer von Siemens & Halske, dessen Ausschlagdauer bis zur Wiedererreichung des Nullpunktes knapp 2 Minuten betrug. Seine Empfindlichkeit war durch einen umstöpselbaren Nebenschluß einzustellen. Die

Eichung erfolgte durch eine Normalspule mit einer gegenseitigen Induktion von 0,01 Henry zwischen Primär- und Sekundärwindung. Letztere lag stets im Galvanometerkreis, um immer gleichen Widerstand zu erhalten. Erwähnenswert ist schließlich noch, daß sich der Elektromagnet in größerer Entfernung von Galvanometer und Eichspule in einem anderen Raum befand, um keine Störungen durch Streufelder hervorzurufen. Auf die übrigen Einzelheiten der Versuchsanordnung kommen wir des besseren Zusammenhanges wegen später bei Besprechung der Eichung zurück.

#### Grundsätzliches zur Meßanordnung.

Eine grundsätzliche Schwierigkeit bei ballistischen Messungen in starken Feldern, die der Größenordnung nach der Induktion im Eisen nahekommen, bzw. bei schwächer magnetischen Proben, deren eigentliche Magnetisierungsintensität sogar wesentlich übersteigen können, bilden immer die Feldlinien, die zwischen Probe und Induktionsspule verlaufen. Bei den meistens angewandten Verfahren werden sie mitgemessen, d. h. vom gesamten Galvanometerausschlag ist ein erheblicher Teil als Korrektionsgröße wieder abzuziehen. Die Bestimmung der Korrektur erfordert gewöhnlich mehr Zeit und Mühe, als die eigentliche Messung. Aus diesem Grunde sahen wir z. B. von der von GÜMLICH gut durchgebildeten Joch-Isthmus-Methode<sup>1)</sup> ab und ebenso schieden alle die Verfahren aus, bei denen die Induktionsspule aus dem Feld entfernt wird. Einfacher und übersichtlicher ist es, wenn man nur die Probe aus dem Feld entfernt und die Induktionsspule darin beläßt, eine Methode, die z. B. FORTRAT und DEJEAN<sup>2)</sup> zu Sättigungsmessungen anwandten, die aber sonst eigenartiger Weise kaum benützt zu werden scheint. Im Idealfall mißt man hierbei tatsächlich die reine Magnetisierungsintensität der Probe, wie eine kurze Überlegung zeigt. Es bezeichne:

- $\mathfrak{B}$  die Induktion der Probe,
- $\mathfrak{H}$  die Feldstärke,
- $q$  den Querschnitt der Probe,
- $q_1$  den Querschnitt der Spule,

<sup>1)</sup> E. GÜMLICH, Leitfaden der magnetischen Messungen. F. Vieweg & Sohn, Braunschweig (1918), S. 123 u. 196.

<sup>2)</sup> R. FORTRAT u. P. DEJEAN, *Compt. rend.* 177 (1923), 627/30.

so ist, so lange sich die Probe noch in der Spule befindet, der gesamte Kraftfluß  $\Phi_1$  durch diese gegeben durch

$$\Phi_1 = \mathfrak{B} \cdot q + \mathfrak{S} \cdot (q_1 - q) \quad \text{oder wegen} \quad \mathfrak{B} = 4\pi J + \mathfrak{S}. \quad (1)$$

$$\Phi_1 = 4\pi J \cdot q + \mathfrak{S} \cdot q_1. \quad (1a)$$

Nach Entfernung der Probe ist dagegen:

$$\Phi_2 = \mathfrak{S} \cdot q_1. \quad (2)$$

Der Unterschied zwischen  $\Phi_2$  und  $\Phi_1$  bewirkt den Galvanometerausschlag, der demnach proportional zur Magnetisierung der Probe  $4\pi J$  ist. In Wirklichkeit ändert sich allerdings  $\mathfrak{S}$  etwas beim Herausziehen der Probe, doch ist die deswegen anzubringende Korrektur nur geringfügig. Die genaue Kenntnis von  $\mathfrak{S}$  selbst ist für die Sättigungsmessungen nicht einmal erforderlich, da in starken Feldern  $J$  sehr wenig von  $\mathfrak{S}$  abhängt. Dies dürfte als ein weiterer Vorteil der von uns gewählten Methode anzusehen sein.

#### Bestimmung der Korrekturen und Eichung der Vorrichtung.

Aus der Ableitung am Schluß des vorigen Abschnittes ist ersichtlich, daß die Magnetisierung um so mehr proportional dem unmittelbar abgelesenen Galvanometerausschlag wird, je weniger sich das Feld beim Herausziehen der Probe ändert. Offenbar ist dies dann der Fall, wenn der Kraftfluß über den ganzen Querschnitt der Polflächen groß ist gegenüber dem  $4\pi J$  der Probe. Ferner ist die tatsächlich eingetretene Feldänderung um so leichter zu messen, je gleichmäßiger sie über eine größere Fläche ist, ebenso wie es erwünscht ist, daß die Feldstärke selbst in der Probe und in einiger Entfernung von ihr möglichst gleich ist, weil dies die Messung sehr erleichtert. Aus diesen Gründen wählten wir nicht kegelförmige Polspitzen, obwohl dies einen Verzicht auf die sonst erreichbaren Höchstfeldstärken bedeutete, sondern zylindrische Polstücke mit ebenen, einander parallelen Endflächen und 100 mm Durchmesser, die so eine unmittelbare Fortsetzung der gleich starken wagerechten Polschenkel bilden, auf denen die Magnetisierungsspulen sitzen.

Die Breite des Luftspaltes beträgt 15 mm, d. i. rund  $\frac{1}{7}$  des Durchmessers der Polflächen, man dürfte daher erwarten, daß über den größten Teil des Spaltes die Feldstärke gleichmäßig war, was sich durch Ausmessungen auch bestätigte.

Fig. 2 zeigt für eine bestimmte Magnetisierungsstromstärke die Feldstärke zwischen den Polen als Funktion des Abstandes von der Mitte a) ohne Probe, b) wenn eine Elektrolyteisenprobe den Luftspalt überbrückt. Die Ausmessung erfolgte mittels einer kleinen Zylinderspule von genau bekannter (aus Durchmesser und Drahtstärke berechneter) Windungsfläche von etwa 10 mm Radius und 30 Windungen. Das flache Minimum der Feldstärke in Achsennähe war als Folge der 10 mm-Bohrung zu erwarten; die Einsattlung ist ebenfalls erwartungsgemäß nicht sehr tief, da aus Stetigkeitsgründen die Abnahme nur allmählich erfolgen kann und der Radius der Bohrung nur  $\frac{1}{3}$  der Spaltbreite ausmacht. Bei Anwesenheit der Probe läßt sich das achsennahe Feld in ihr nicht unmittelbar messen, man kann und darf es aber aus dem Verlauf in der Umgebung extra-

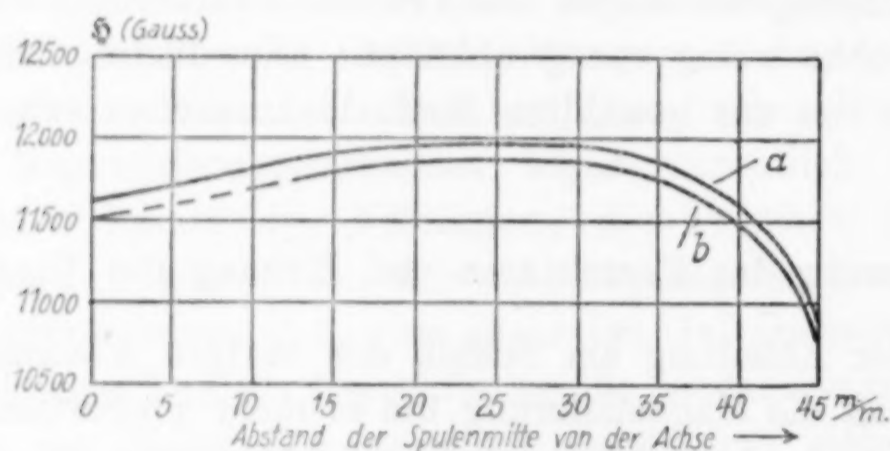


Fig. 2. Verteilung der Feldstärke im Luftspalt.

polieren, da bekanntlich die Tangentialkomponente der Feldstärke sich stetig ändert, d. h. dicht unter wie über der Probenoberfläche die gleiche Feldstärke herrscht. Die Kurven der Fig. 2 haben, soweit überhaupt beide gemessen werden konnten, überall praktisch gleichen Abstand, man ist daher wohl berechtigt, auch in unmittelbarer Nähe der Achse, also in der Probe selbst, die gleiche Minderung der Feldstärke um ungefähr 120 Gauss anzunehmen. Von der Wirkung, die durch das Herausnehmen der Probe entsteht, kann man sich etwa folgendes Bild machen: Durch eine Ebene senkrecht zur Achse, die etwa durch die Mitte des Luftspaltes gelegt wird, geht bei Anwesenheit einer Probe ein (verhältnismäßig kleiner) Teil des Gesamtkraftflusses in Form von Magnetisierungslinien  $4\pi J$  durch die Probe selbst, der weitaus größere Rest durchsetzt die ganze Querschnittsfläche zwischen den Polen (einschließlich Probenquerschnitt selbst) in überall annähernd gleicher Dichte als  $\mathcal{H}$ -Linien. Nach Entfernung der Probe verbreitet sich ein Teil der

$4\pi J$ -Linien wieder annähernd gleichmäßig über den ganzen Querschnitt und vergrößert dadurch  $\oint$ ; der Rest verschwindet überhaupt, da ja durch das Verschwinden des Isthmus der magnetische Widerstand des ganzen Systems sicher vergrößert und der Gesamtkraftfluß etwas vermindert wird. Die Zunahme  $\Delta\oint$  der Feldstärke wurde für verschiedene Magnetisierungsstromstärken eigens bestimmt. Zu diesem Zwecke waren die beiden Wicklungen der Induktionsspule von je 1000 Windungen gegeneinander geschaltet und bildeten so zusammen eine Kreisringspule mit der Windungsfläche  $4,84 = 7,87 - 3,03 \text{ cm}^2$  bzw. den mittleren Halbmessern 0,98 cm innen und 1,58 cm außen. Die Fläche der einzelnen Spulen war vorher gesondert im bekannten Felde einer langen Spule ermittelt worden.

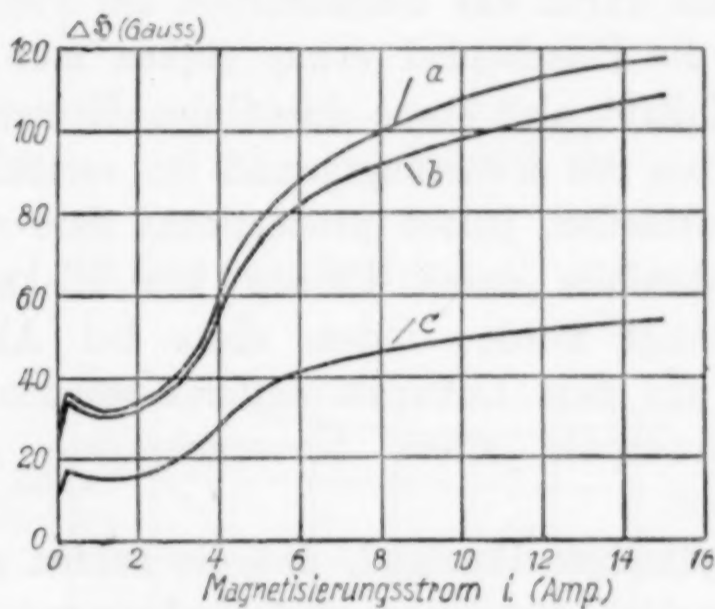


Fig. 3. Änderung der Feldstärke.

Fig. 3 zeigt die Kurve für  $\Delta\oint$  als Funktion der Erregerstromstärke für eine Elektrolyteisenprobe (a), sowie für eine angenommene Sättigung der 10-mm-Probe von  $4\pi J = 20000$  (b) und 10000 Linien (c), die durch proportionale Verkleinerung gewonnen wurden. Es ließ sich nämlich durch eine zweite Versuchsreihe mit einer Probe geringerer Sättigung (12400 Gauss) aus einer hochprozentigen Eisenchromlegierung nachweisen, daß innerhalb der Fehlergrenzen  $\Delta\oint$  linear von der Magnetisierungsintensität der abgezogenen Probe abhängt, ein Ergebnis, das man ja von vornherein vermuten konnte.

Bei den Vorversuchen hatte sich das Schwanken des Magnetisierungsstromes störend bemerkbar gemacht, der einer Batterie entnommen wurde, die auch noch andere Stellen mit Strom zu versorgen hatte. Die eintretenden kleinen Änderungen der Feldstärke haben zwar keinen Einfluß auf die Magnetisierung der Probe, die sich nahe ihrem Sättigungswert befindet, doch genügt das Schwanken

von  $\mathfrak{H} \cdot q_1$  (Gleichung 1a), um besonders bei großer Empfindlichkeit eine fortwährende Unruhe im Galvanometer hervorzurufen. Dem Übelstand wurde dadurch abgeholfen, daß man eine Anzahl Windungen auf das eine Polstück aufbrachte und der Induktionsspule entgegenschaltete. Infolge des großen Querschnittes genügen dazu verhältnismäßig wenig Windungen. Feldschwankungen werden dann wirkungslos, wenn  $\Delta \mathfrak{H} \cdot q_1 \cdot n = \Delta \mathfrak{H}' \cdot q' \cdot n'$ , wobei sich die gestrichenen Größen auf die Kompensationsspule beziehen. Diese brauchen im einzelnen nicht bekannt zu sein; es wurden einfach empirisch so viel Kompensationswindungen aufgebracht, bis bei einer absichtlichen ziemlich starken Stromschwankung das auf größte Empfindlichkeit gebrachte Galvanometer ruhig blieb. Wir hatten oben erwähnt, daß durch das Herausziehen der Probe der Gesamtkraftfluß durch die Polschenkel etwas sinken muß, die Kompensationsspule beeinflußt also etwas den Galvanometerausschlag, und zwar verkleinert sie ihn erwartungsgemäß für verschiedene Erregerstromstärken verschieden, jedoch proportional dem verschwundenen  $4\pi J \cdot q$ , was ebenfalls durch Proben von Elektrolyteisen und Chromstahl bestätigt wurde, indem diese bei Abwesenheit der Induktionsspule aus dem Luftspalt entfernt wurden und der von der Kompensationsspule allein hervorgebrachte Ausschlag zur Beobachtung kam.

Es ist ein günstiger Umstand, daß die beiden am unmittelbar abgelesenen Ausschlag anzubringenden Verbesserungen als proportional mit der Magnetisierung der Probe ( $4\pi J \cdot q$ ) angesehen werden können; beide lassen sich also in Bruchteilen des Brutto-Galvanometerausschlages ausdrücken, da ja auch dieser proportional mit  $4\pi J \cdot q$  ist; sie sind jedoch noch von der Erregerstromstärke abhängig. Mit Berücksichtigung der erläuterten Korrekturen fassen wir nochmals zusammen: Der mit dem Galvanometerkreis verkettete Kraftlinienfluß  $\times$  zugehöriger Spulenwindungszahl ist

$$\text{Mit Probe: } 4\pi J \cdot q \cdot n + \mathfrak{H}_1 \cdot q_1 \cdot n - 4\pi J \cdot q \cdot n' - \mathfrak{H}'_1 \cdot q' \cdot n'. \quad (3)$$

$$\text{Ohne Probe: } \mathfrak{H}_2 \cdot q_1 \cdot n - \mathfrak{H}'_2 \cdot q' \cdot n'. \quad (4)$$

Dabei bedeutet  $\mathfrak{H}_1$  die mittlere Feldstärke für den Querschnitt der Induktionsspule mit und  $\mathfrak{H}_2$  dieselbe ohne Probe;  $q_1$  und  $n$  sind ihr mittlerer Spulenquerschnitt und ihre Windungszahl;  $\mathfrak{H}'_1$ ,  $\mathfrak{H}'_2$ ,  $n'$  und  $q'$  sind die entsprechenden Größen für die Kompensationsspule. Die auf diese bezüglichen Glieder erhalten das negative Vorzeichen, da sie der Induktionsspule entgegengeschaltet ist. Die Differenz (3)–(4)

ist proportional dem unmittelbar abgelesenen Galvanometerausschlag;  
also

$$k \cdot \beta = 4\pi J \cdot q \cdot n - (\mathfrak{H}_2 - \mathfrak{H}_1) \cdot q_1 \cdot n - 4\pi J \cdot q \cdot n' \left. \vphantom{\frac{1}{2}} \right\} \quad (5) \\ + (\mathfrak{H}'_2 - \mathfrak{H}'_1) \cdot n' \cdot q'.$$

Nun ist, gemäß den Vorversuchen, sowohl  $(\mathfrak{H}_2 - \mathfrak{H}_1)$ , wie  $(\mathfrak{H}'_2 - \mathfrak{H}'_1)$  proportional zu  $4\pi J \cdot q$ . Wir erhalten also nach Einführung der Proportionalitätsfaktoren  $C'_1$  und  $C'_2$ :

$$k \cdot \beta = 4\pi J \cdot q \cdot n - C'_1 \cdot 4\pi J \cdot q \cdot q_1 \cdot n - 4\pi J \cdot q \cdot n' \left. \vphantom{\frac{1}{2}} \right\} \quad (5a) \\ + C'_2 \cdot 4\pi J \cdot q \cdot q' \cdot n'$$

oder  $k \cdot \beta = 4\pi J \cdot q \cdot n - C_1 \cdot \beta - C_2 \cdot \beta,$

wenn man

$$\frac{C_1}{1 + C_1 + C_2} = C'_1 \cdot q_1 \quad \text{und} \quad \frac{C_2}{1 + C_1 + C_2} = \frac{n'}{n} \cdot (1 - C'_2 \cdot q') \quad (6)$$

setzt, d. h.

$$4\pi J \cdot q \cdot n = k \cdot \beta (1 + C_1 + C_2). \quad (7)$$

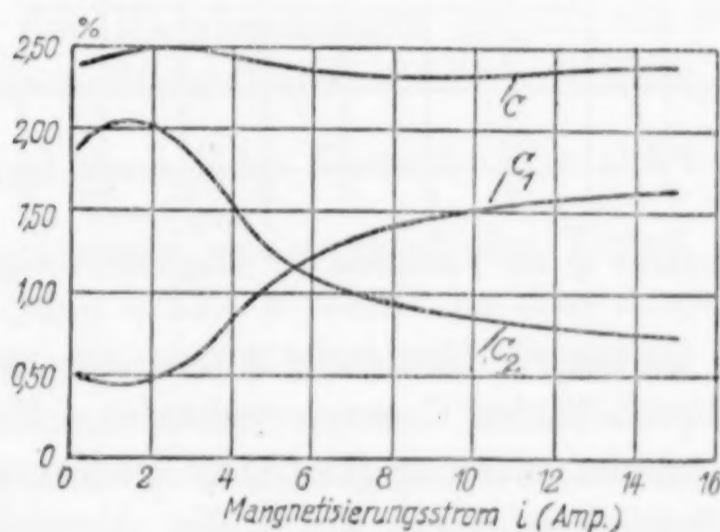


Fig. 4. Korrekturen.

Für (3) und (4) besteht bekanntlich noch die Nebenbedingung:  $\mathfrak{H}_{1,2} \cdot q_1 \cdot n - \mathfrak{H}'_{1,2} \cdot q' \cdot n' = 0$  (Kompensation der Feldschwankungen!). Die Glieder  $C_1$  (Verbesserung wegen der Feldänderung durch das Herausziehen der Probe) und  $C_2$  (Verbesserung wegen der Ausschlagsminderung durch die Kompensationsspule) sind, in Prozent ausgedrückt, in Fig. 4 aufgetragen; ihre Summe  $C$  gibt die endgültige, am beobachteten Ausschlag anzubringende Korrektur wieder. Da sie noch eine Funktion des Erregerstromes  $i$  ist, können wir schreiben:

$$4\pi J \cdot n \cdot q = k \cdot \beta \cdot [1 + C(i)]. \quad (7a)$$

Schließlich brauchen wir noch den Zusammenhang zwischen Magnetisierungsstromstärke und der zugehörigen Feldstärke  $\mathfrak{H} = f(i)$ . Er wurde dadurch gewonnen, daß man mit der schon oben (bei Fig. 2) erwähnten Spule von bekannter Windungsfläche bei Abwesenheit einer Probe die Feldstärke in der Mitte des Luftspaltes in Achsennähe für verschiedene Erregerstromstärken bestimmte.

Aus dieser unmittelbar gemessenen Kurve (1) (Fig. 5) schließt man leicht auf die Feldstärke, die bei Anwesenheit einer Probe herrscht, in dem man  $\Delta \mathfrak{H}$  (vgl. Fig. 3) abzieht. Die Kurve (2) von Fig. 5 stellt die Feldstärke bei Anwesenheit einer Elektrolyteisenprobe dar.

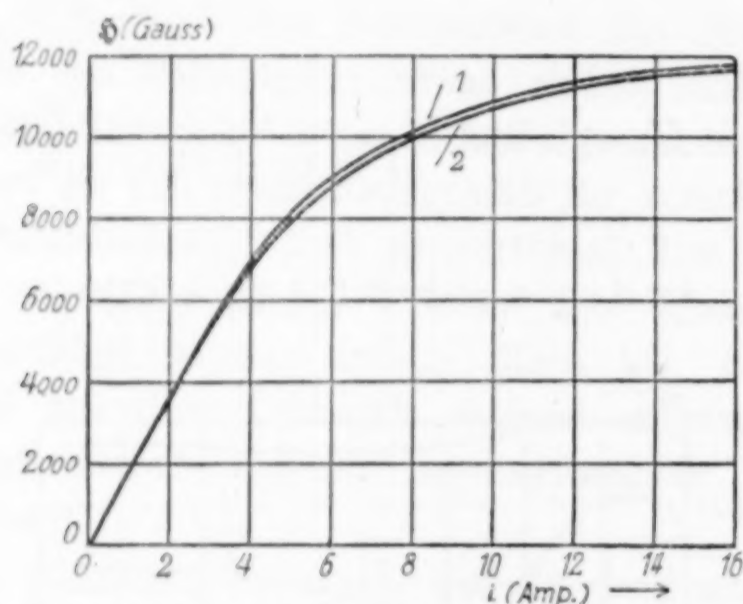


Fig. 5. Feldstärke  $\mathfrak{H}$  als Funktion des Magnetisierungsstromes  $i$ .

Für Proben mit geringerer Sättigung würde die zugehörige Feldkurve zwischen diesen beiden Grenzen verlaufen. Man kann jedoch ohne merkliche Einbuße an Genauigkeit stets die Kurve für Elektrolyteisen zugrunde legen, da nach Fig. 3 die Abweichung höchstens 120 Gauss betragen kann, ein Wert, der auf  $4\pi J$  in der Nähe der Sättigung keinen Einfluß mehr hat. Es wäre sogar praktisch bedeutungslos, wenn  $\mathfrak{H}$  statt 5000 vielleicht 4000 Gauss betrüge.

#### Abschätzung der Genauigkeit.

Als Schlußformel hatte sich (etwas umgeformt) ergeben:

$$4\pi J = \frac{k \cdot \beta \cdot (1 + C)}{q \cdot n}.$$

Ein ungefährender Ausschlag von 100 mm am ballistischen Galvanometer wird erfahrungsgemäß bei wiederholter Messung auf 0,2 bis 0,3 mm reproduzierbar erhalten. Die einzelne Messung von  $\beta$  ist

also auf etwa 0,3% sicher;  $k$ , der Reduktionsfaktor des ballistischen Galvanometers entsteht aus einer Ausschlagmessung (0,3%) und einer Ablesung an einem Präzisionsamperemeter (schätzungsweise 0,5%).  $k$  ist also auf 0,8% sicher. Die Wechselinduktion der Normalspule wird dabei als richtig angenommen. Die Korrektur  $C$  ist, roh geschätzt, auf rund 2% ihres Wertes bekannt; ihrer absoluten Größe nach liegt sie bei 0,025. Der mögliche Fehler, 2% von 0,025 gleich 0,0005, ist neben dem Summanden Eins in der Klammer bedeutungslos. Der mittlere Durchmesser einer Probe von 10 mm Stärke läßt sich mindestens auf  $\frac{1}{100}$  mm genau bestimmen (0,1%). Der Querschnitt hängt vom Quadrat dieser Länge ab, seine Genauigkeit ist also 0,2%. Wenn alle Fehler im ungünstigsten Fall im selben Sinne wirken, erhalten wir eine Abweichung des Ergebnisses um 1,3% vom Sollwert, was selbstverständlich nur als obere Grenze zu betrachten ist, da ja die wirklichen Messungen infolge Mittelbildung eine größere Genauigkeit erreichen. Wie die Abschätzung erkennen läßt, wird der größere Teil des voraussichtlichen Fehlers durch den Reduktionsfaktor  $k$  des ballistischen Galvanometers verursacht. Bei den Hauptmessungen gingen wir deshalb dazu über,  $k$  mit Hilfe einer Elektrolyteisenprobe mittelbar zu bestimmen, indem er vor und nach jeder Versuchsreihe aus  $k = \frac{4\pi J \cdot q \cdot n}{\beta \cdot (1 + C)}$  rückwärts berechnet wurde, was zugleich den Vorteil größerer Schnelligkeit bietet. Dann erhält  $k$  relativ zu dem eingesetzten Sättigungswert von Elektrolyteisen (21620 nach GÜMLICH) etwa die Genauigkeit der Galvanometerablesungen. Zur Prüfung der gesamten Anordnung wurden einige unabhängige Bestimmungen ( $k$  mittels Normalspule festgestellt) an verschiedenen Elektrolyteisenproben ausgeführt und für  $4\pi J$  Werte zwischen 21600 und 21700 Gauss gefunden.

### Sättigung von pulverförmigen ferromagnetischen Stoffen.

Sättigungsmessungen an pulverförmigen Stoffen bieten ganz besondere Schwierigkeiten, die auch im Schrifttum wiederholt erwähnt worden sind. TRENKLE<sup>1)</sup> fand bei Eisenpulver stets eine geringere Sättigung als am massiven Stück, auch unter Berücksichtigung des infolge der Lufträume verringerten Raumgewichtes. Zu ähnlichen Ergebnissen waren auch alle früheren Beobachter gekommen, be-

<sup>1)</sup> W. TRENKLE, Über das magnetische Verhalten von Eisenpulver verschiedener Dichte. Diss. Erlangen 1904, Junge & Sohn, Erlangen 1905.

züglich deren Messungen auf TRENKLE verwiesen sei. HONDA<sup>1)</sup> fand, daß es zur Bestimmung der wirklichen Größe der Magnetisierung pulverförmiger Materialien (z. B. zum Vergleich mit Eisen) erforderlich ist, selbige in der Nähe der Sättigung zu bestimmen, wozu ein sehr starkes Feld von mehreren 10 Kilogauss benötigt wird. Da nicht einzusehen ist, weshalb das Eisen nach dem Zerkleinern einen anderen Sättigungswert besitzen soll als vorher (in beiden Fällen liegt ja dieselbe allotrope Kristallform vor), so kann die Abweichung nur scheinbar sein und ihr Grund muß in den anderen geometrischen Verhältnissen des Kraftlinienlaufes durch das Pulver gesucht werden. Bei mäßigen Feldstärken wird die Richtung der Induktionslinien durchaus nicht mit der Feldrichtung zusammenfallen, sondern diese werden, den Weg geringsten magnetischen Widerstandes einschlagend, im Zickzack von Korn zu Korn springen. Nach dem KIRCHHOFF'schen Sättigungssatz<sup>2)</sup> wird aber, wenn die Stärke des Feldes ins Unendliche wächst, sich die Richtung der Magnetisierung derjenigen des Feldes nähern und ihr Wert dem Höchstwert zustreben, den sie für den betrachteten Stoff überhaupt erreichen kann. Dies gilt für beliebige geometrische Gestalt und Anordnung des ferromagnetischen Körpers. Eine Wirkung nach außen üben nur die in die Achsenrichtung fallenden Komponenten der Magnetisierung aus. Es ist daher erklärlich, daß frühere Beobachter für pulverförmiges Eisen beträchtlich niedrigere Werte als für feste Stücke erreichten, da ihre Feldstärken — TRENKLE z. B. blieb unter 4000 Gauss — zur Streckung der Kraftlinien bei weitem nicht genügten. Man kann etwa auf folgende Weise zu einer Abschätzung der notwendigen Mindestfeldstärke kommen: Bekanntlich ist die wahre, im Innern eines ferromagnetischen Körpers wirksame Feldstärke  $\mathfrak{H}$  gleich der Differenz aus dem äußeren Felde  $\mathfrak{H}'$  und der entmagnetisierenden Kraft, die bei dem längs seiner Achse magnetisierten Rotationsellipsoid überall konstant und proportional der Magnetisierung ist.

$$\mathfrak{H} = \mathfrak{H}' - N.J. \quad (8)$$

$N$ , der Entmagnetisierungsfaktor, hängt vom Dimensionsverhältnis des Ellipsoides ab; bei Magnetisierung in Richtung der kurzen

<sup>1)</sup> K. HONDA, *Science Reports* I, 6 (1917), 3, 139.

<sup>2)</sup> Vgl. H. DU BOIS, *Magnetische Kreise, deren Theorie und Anwendung*. Springer, Berlin 1894, S. 87.

(Rotations-)Achse gelten z. B. für einige herausgegriffene Achsenverhältnisse folgende Zahlen:<sup>1)</sup>

Achsenverhältnis: 1 (Kugel)	$\sqrt{2}$	$\sqrt{3}$	2	3	$\infty$	
Entmagn.-Faktor N:	4,19	5,38	6,1	6,6	8,0	12,6
1720 · N						
(J f. Eisen = 1720)	7200	9250	10500	11350	13800	21600

Die letzte Zeile gibt die der äußeren Feldstärke entgegenwirkende Kraft, wenn das Teilchen gesättigt ist. Die Sättigung tritt andererseits erst bei einem wahren Feld von mindestens 1000 Gauss angenähert ein, um soviel muß also die äußere Feldstärke noch größer sein. Jedenfalls tritt klar hervor, daß man bei pulverförmigen Stoffen erst mit Feldstärken von mindestens 10000 Gauss hoffen darf, die Mehrzahl der Teilchen zu sättigen, auch solche, die ungünstig liegen, also mit der kurzen Achse in der Feldrichtung. Die von uns angewandte größte Feldstärke beträgt etwa 11500 Gauss, dies genügt also noch für Teilchen mit dem Achsenverhältnis  $\sqrt{3}:1$ .

Die Messung selbst wurde so ausgeführt, daß das Pulver in die genau ausgemessene Bohrung eines Kupferröhrchens eingefüllt und zur besseren Raumerfüllung etwas erschüttert wurde. Das Röhrchen besaß einen äußeren Durchmesser von 10 mm, konnte also genau so wie eine Eisenprobe zwischen die Pole gebracht werden. Die Abmessungen des vom Pulver eingenommenen Hohlraumes waren:

Durchmesser . . . . .	0,605 cm
Querschnitt . . . . .	0,2875 cm <sup>2</sup>
Länge bei aufgeschraubtem Verschuß . . .	4,38 cm
Rauminhalt . . . . .	1,259 cm <sup>3</sup>

Da das Pulver nur als Isthmus von 6 mm Durchmesser sich zwischen den Polen befand und die Kraftlinien nicht wie bei den Vorversuchen nur einen Luftspalt von einigen hundertstel Millimeter, sondern von 2 mm zwischen Polbohrung und Probe überspringen mußten, war noch besonders zu untersuchen, wie stark sich dadurch die Meßergebnisse ändern. Dies geschah dadurch, daß von einer Probe aus Elektrolyteisen und einer solchen aus Chromstahl die Sättigung bei 10 mm Durchmesser bestimmt und die Proben dann

<sup>1)</sup>  $N = 4\pi \cdot \left( \frac{1}{e^2} - \frac{\sqrt{1-e^2}}{e^3} \cdot \arcsin e \right)$  nach Grätz, Handb. der Elektrizität und des Magnetismus 4, S. 151 (289). A. Barth, Leipzig 1913. ( $e$  = Exzentrizität der Meridianellipse.)

vorsichtig auf 6 mm Durchmesser abgedreht, und, durch geeignete Holzstücke zentriert, wieder gemessen wurden. Es ergaben sich folgende Magnetisierungswerte für 3 verschiedene Feldstärken:

Tabelle 1.

Elektrolyteisen	Magnetisierungswerte $4\pi J$ für eine		Differenz $\Delta_1$
	10 mm-Probe	6 mm-Probe	
$\mathfrak{H} = 5\,000$ Gauss	21 480	20 800	680 Gauss
$\mathfrak{H} = 10\,000$ „	21 610	20 890	720 „
$\mathfrak{H} = 11\,500$ „	21 620	20 910	710 „
Chromstahl			
$\mathfrak{H} = 5\,000$ Gauss	13 490	13 170	320 Gauss
$\mathfrak{H} = 10\,000$ „	13 570	13 200	370 „
$\mathfrak{H} = 11\,500$ „	13 590	13 230	360 „

Verwendet man also statt der 10 mm-Proben, für die die Einrichtung eigentlich gebaut ist, solche von 6 mm Durchmesser, so sind die Magnetisierungswerte um die in der letzten Spalte gegebenen Differenzen  $\Delta_1$  zu erhöhen. Einen größeren Querschnitt für die pulverförmige Probe anzuwenden, um die eben erwähnte Korrektur zu vermeiden bzw. zu verringern, war aus dem Grunde untunlich, um die Wandstärke des weichen Kupferrohres nicht zu sehr zu schwächen, da ja ein Gewinde für die Verschlußkappe eingeschnitten werden mußte und die beim Herausziehen aus der Bohrung und dem starken Feld anzuwendenden Kräfte eine ziemliche mechanische Beanspruchung bedeuten. Dies schloß auch etwa die Verwendung von Glas oder Papier als Hülse aus.

Als weitere Vorbereitung für die Messung des Carbidpulvers wurden nun vier verschiedene 10-mm-Proben, Elektrolyteisen, 2 Kohlenstoffstähle, deren Zusammensetzung weiter unten angegeben ist, und der schon wiederholt erwähnte Chromstahl, nach Bestimmung ihrer Sättigung und ihres spez. Gewichtes im festen Zustand mit einer Halbschlichtfeile zerspant und in das beschriebene Kupferröhrchen eingefüllt. Die durchschnittliche Querschnittserfüllung des Pulvers ist gleich dem Verhältnis des wahren Volumens ohne Zwischenräume (berechnet aus Gewicht der Füllung: spez. Gewicht der Späne) zum Schüttvolumen (gleich Hohlraum des Kupferrohres), d. h.

Gewicht der Füllung

spez. Gew. d. Späne × Volumen d. Kupferrohres

=

Scheinb. spez. Gewicht der Späne

Wahres spez. Gewicht der Späne

=  $\frac{s'}{s}$ .

Tabelle 2.  
Magnetisierungswerte der Eisenspäne, Vergleich zwischen Pulver und festem Material.

Magnetisierungsreihe der Eisenspäne, Vergleich zwischen Pulver und festem Material.

		1	2	3	4	5	6	7	8
		4πJ für s', gemessen, Proben- durchm. 6 mm	Füllfaktor s' s	4πJ für s, Proben- durchm. 6 mm	Mittel- werte 4πJ für s	Übergang auf 10 mm Proben- durchm. A <sub>1</sub>	4πJ für s, Proben- durchm. 10 mm	Kompaktes Material 4πJ 10 mm Durchm.	Differenz A <sub>2</sub> zwischen Spalte 6 und 7
Elektrolyteisen, s = 7,874	Versuch I	9670 <sup>1)</sup>	0,5124	18800	18960	680	19640	21480	1840 Gauss
		10550 <sup>2)</sup>		20510	20600	720	21320	21610	290 "
		10630 <sup>3)</sup>		20670	20750	710	21460	21620	160 "
	Versuch II	9420	0,4930	19110					rund 9,4 %
		10200		20690					" 1,4 %
Kohlenstoffstahl, 0,46 % C s = 7,837	Versuch I	10270		20830					" 0,75 %
		8500	0,4754	17880	18340	660	19000	20620	1620 Gauss
		9350		19660	20010	700	20710	20830	120 "
	Versuch II	9420	0,4689	19810	20220	690	20910	20840	- 70 "
	Versuch III	8720		18600					rund 8,5 %
Kohlenstoffstahl, 0,95 % C s = 7,834	Versuch I	9500	0,4802	20250					" 0,6 %
		9660		20590					" - 0,33 %
		8910		18550					
		9660		20110					
	Versuch II	9730		20250					
Chromstahl, s = 7,576	Versuch I	7640	0,4431	17250	17420	630	18050	19860	1810 Gauss
		8450		19070	19140	670	19810	20140	330 "
		8530		19240	19310	660	19970	20150	180 "
	Versuch II	7950	0,4521	17590					rund 10 %
		8680		19200					" 1,7 %
Chromstahl, s = 7,576	Versuch I	8760		19380					" 0,9 %
		5620	0,4962	11330	11360	320	11680	12300	620 Gauss
	Versuch II	5870		11830	11850	370	12220	12400	180 "
		5920		11930	11950	360	12310	12420	110 "
	Versuch II	5820	0,5109	11380					rund 5,3 %
		6060		11870					" 1,5 %
		6120		11970					" 0,9 %

s = wahres spez. Gew.

s' = scheinbares spez. Gew.

<sup>1)</sup>  $\bar{H} = 5000$  Gauss.

<sup>2)</sup>  $\bar{H} = 10000$  Gauss.

<sup>3)</sup>  $\bar{H} = 11500$  Gauss.

Das gewonnene  $4\pi J$  eines Pulvers ist also auf diesen kleineren Querschnitt zu beziehen, wenn man wissen will, welche Sättigung ihm als Stoffeigenschaft in kompakter Form zukommt. Um über die zu erwartende Sicherheit der Dichtebestimmung an Eisencarbid ein Urteil zu gewinnen, wurde das spez. Gewicht der Späne nochmals mit dem Pyknometer gemessen; es stimmte innerhalb 0,3% mit den Messungen im festen Zustand überein.

Tabelle 2 (Seite 207) gibt eine Übersicht über die erhaltenen Ergebnisse.

Die drei Zeilen für jeden Versuch beziehen sich auf die Feldstärken  $\mathfrak{H} = 5000, 10000$  und  $11500$  Gauss. In Spalte 1 ist das scheinbare  $4\pi J$  der Pulverproben angegeben, wie es beim Versuch gemessen wurde (scheinbares spez. Gewicht  $s'$  der Späne im Kupferröhrchen). Spalte 2 gibt den Füllfaktor, d. h. das Verhältnis scheinbare Dichte zur wahren Dichte der Späne oder wahres Volumen zum Schüttvolumen. Spalte 3 entsteht aus Spalte 1 durch Division mit dem in Spalte 2 gegebenen Füllfaktor, bedeutet also die Magnetisierungsintensität  $4\pi J$ , bezogen auf das wahre spez. Gewicht  $s$ . Spalte 4 gibt die Mittelwerte aus den verschiedenen Versuchen mit einer Pulverart. Spalte 5 gibt die aus Tabelle 1 übernommenen Differenzen  $\Delta_1$  zwischen den Magnetisierungswerten von 10- und von 6-mm-Proben. Diese Korrekturen  $\Delta_1$  sind für die beiden Kohlenstoffstähle nach den Sättigungswerten aus den Korrekturen für das Elektrolyteisen und für den Chromstahl interpoliert. Spalte 6 gibt die Magnetisierungswerte pulverförmigen Materials, bezogen auf das wahre spez. Gewicht  $s$  und einen Probendurchmesser von 10 mm. Spalte 7 gibt die gemessenen Werte der kompakten 10-mm-Proben und in Spalte 8 ist der Unterschied  $\Delta_2$  zwischen den Spalten 6 und 7 zahlenmäßig und in Prozent ausgedrückt. In der Fig. 6 sind die Magnetisierungskurven für das feste und das pulverförmige Material (Spalte 6 und 7) aufgezeichnet. Die prozentualen Abweichungen  $\Delta_2$  bestätigen unsere Überlegungen bezügl. der bei Pulver anzuwendenden Mindestfeldstärke. Für  $\mathfrak{H} = 5000$  Gauss liegt der Fehler für Eisen noch bei knapp 10%, für den Chromstahl mit seiner wesentlich kleineren Sättigung und demnach auch kleineren Höchstentmagnetisierung  $N \cdot J$  (vgl. S. 204, Gleichung 8) beträgt er nur rund 5,3%. Für die höheren Feldstärken (10000 bzw. 11500 Gauss) hat er schon eine bedeutend geringere Größenordnung angenommen und ist bis auf den Kohlenstoffstahl mit 0,46% C bei sämtlichen anderen Stählen annähernd gleich. Be-

merkwürdig ist, daß der Fehler bei Steigerung der Feldstärke von 10000 auf 11500 Gauss um knapp die Hälfte seines Betrags abnimmt. Im Hinblick auf die Messungen an Eisencarbid sind die Ergebnisse am Chromstahl besonders wichtig, da die Sättigungswerte beider Stoffe eine ähnliche Größe haben. Wir werden also für die

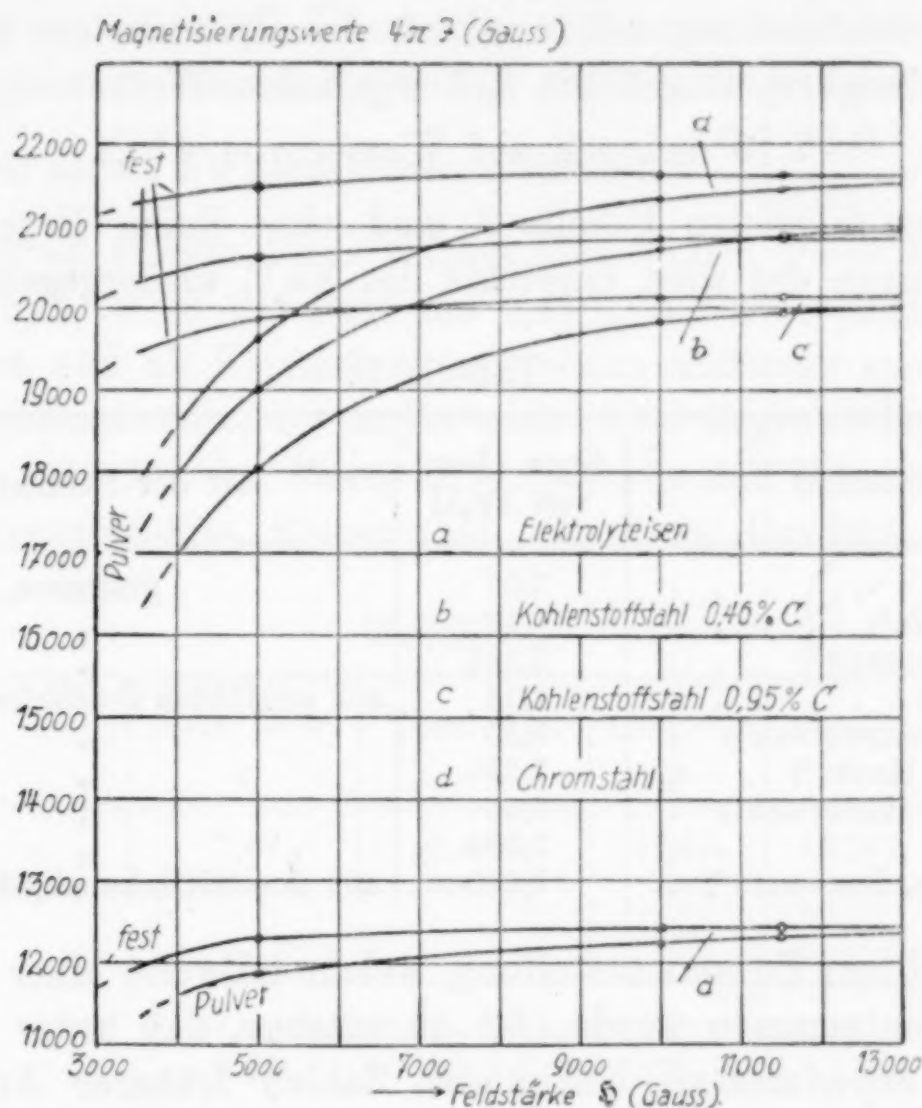


Fig. 6.

Feldstärke 10000 bzw. 11500 Gauss  $4\pi J$  um ungefähr 1,5 bzw. 0,9%, für die Feldstärke  $H = 5000$  Gauss dagegen um einen proportional veränderten Prozentsatz zu vergrößern haben, um den Erfahrungen aus den Vorversuchen Rechnung zu tragen.

#### Messung an Eisencarbid.

Das von uns verwendete Eisencarbid verdanken wir der Liebenswürdigkeit von Herrn Dr. KLINGER (Essen), der es nach dem von MAURER und HARTMANN<sup>1)</sup> beschriebenen Verfahren mittels Lösen von schwedischem Roheisen folgender Zusammensetzung in kalter 1/1n-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> herstellte:

C	Si	Mn	P	S
4,2	0,12	0,09	0,019	0,01%

<sup>1)</sup> E. MAURER und F. HARTMANN, l. c.  
Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 174.

Die Analyse des gewonnenen Carbids ergab:

91,0% Fe      6,7% C (gebunden)      0,5% C (frei),

während der theoretische Wert beträgt:

93,3% Fe und 6,7% C.

Die Dichtebestimmung wurde mittels des Pyknometers mit Alkohol als Füllflüssigkeit ausgeführt und ergab den Wert

7,15 (bezogen auf Wasser von 4° C).

In der folgenden Tabelle 3 sind eine Reihe Ergebnisse von Bestimmungen des spez. Gewichts des  $\text{Fe}_3\text{C}$  wiedergegeben.

Tabelle 3.

Forscher	Spez. Gew. von $\text{Fe}_3\text{C}$	Art der Bestimmung
MOISSAN <sup>1)</sup> . . . . .	7,07	gemessen
WERKMEISTER <sup>2)</sup> . . . . .	7,17	"
RUFF u. GERSTEN <sup>3)</sup> . . . . .	7,396	"
BENEDICKS <sup>4)</sup> . . . . .	7,74	aus geglühten C-Stählen extrapoliert
LEVIN u. DORNHECKER <sup>5)</sup> . . . . .	7,59	"
MAURER u. HEGER <sup>6)</sup> . . . . .	7,64	"
ANDREW u. HONEYMAN <sup>7)</sup> . . . . .	7,66	"
ISHIGAKI <sup>8)</sup> . . . . .	7,662	"
WESTGREN u. PHRAGMEN <sup>9)</sup> . . . . .	7,680	aus den Gitterkonstanten berechnet

Aus dieser Zusammenstellung, welche teilweise einer Arbeit von ISHIGAKI entnommen wurde, ist zu ersehen, daß unser Wert zwar mit den experimentell bestimmten Zahlen früherer Arbeiten gut übereinstimmt, aber offenbar mit diesen etwas zu niedrig ist. Der Grund dafür ist jedenfalls darin zu suchen, daß das durch Lösung gewonnene Eisencarbid nicht ganz rein ist und noch fremde, und zwar leichtere Beimischungen enthält. Als solche kommen in der Hauptsache in Betracht Kohlenstoff in Graphitform und Kieselsäure. Auch die möglichen Versuchsfehler, hauptsächlich Luftbläschen zwischen den Pulverkörnern, würden im Sinne einer scheinbaren

<sup>1)</sup> H. MOISSAN, The electric Furnace, S. 145.

<sup>2)</sup> O. WERKMEISTER, Dissertation Karlsruhe 1910, S. 18.

<sup>3)</sup> O. RUFF u. E. GERSTEN, *Ber.* 45 (1912), 66.

<sup>4)</sup> C. BENEDICKS, Thèse Upsala 1904, S. 45.

<sup>5)</sup> M. LEVIN u. K. DORNHECKER, *Ferrum* 11 (1914), 321.

<sup>6)</sup> E. MAURER u. H. HEGER, *Mitt. K. W. I. f. Eisenforschung* 1 (1920), 84.

<sup>7)</sup> I. ANDREW u. A. HONEYMAN, *Carneg. Schol. Memoirs* 13 (1924), 257.

<sup>8)</sup> T. ISHIGAKI, *Science Reports* I, 16 (1927), 295.

<sup>9)</sup> A. WESTGREN u. G. PHRAGMEN, *Journal Ir. a. St. Inst.* 109 (1924), 1, 167.

Verringerung des spez. Gewichts wirken, doch scheint uns, daß die Differenz im wesentlichen nicht hierauf zurückzuführen ist, da der Alkohol das Pulver sehr gut benetzt und auch bei Erwärmung kein Entweichen von Luft zu beobachten war. Daß die Verunreinigungen des Eisencarbids die Ursache des niedrigen spez. Gewichts sind, ergibt sich aus folgender Überlegung. Nehmen wir den durch die Analyse gegebenen Eisenwert (91,0%) als Grundlage der Berechnung, so haben wir als an Fe gebundenen Kohlenstoff  $\frac{6,7 \cdot 91,0}{93,3} = 6,53\%$  C.

Der Gehalt an reinem  $\text{Fe}_3\text{C}$  beträgt also  $91,0\% \text{ Fe} + 6,53\% \text{ C} = 97,53\% \text{ Fe}_3\text{C}$ . Wird der Rest von  $2,47\%$  als freier Kohlenstoff in Graphitform und als Kieselsäure mit einem mittleren spez. Gewicht von  $2,2^1$ ) angenommen, so ergibt sich unter Zugrundelegung einer Dichte von  $7,64$  für das Eisencarbid (MAURER und HEGER) wie folgt für das verunreinigte Eisencarbid ein spez. Gewicht von  $7,20$  (Tabelle 4).

Tabelle 4.

	Spez. Gew. <i>s</i>	Spez. Vol. <i>v</i>	Gew.-% <i>p</i>	<i>p · v</i>	Vol.-% <i>p'</i>
$\text{Fe}_3\text{C}$ . . . . .	7,64	0,1309	97,53	12,767	91,91
Verunreinigungen	2,2	0,4550	2,47	1,124	8,09
			100,00		100,00

$$\Sigma(p \cdot v) = 13,891$$

$$\begin{array}{rcl} 91,91 \text{ Vol.-% zu } 7,64 & = & 7,02_2 \\ 8,09 \quad \text{„} \quad \text{„} \quad 2,2 & = & 0,17_8 \\ \hline & & 7,20. \end{array}$$

Hiermit kommen wir dem beobachteten Wert von  $7,15$  sehr nahe, und es ist infolgedessen als sicher anzusehen, daß die direkt bestimmten, zu niedrig gefundenen Werte für das spez. Gewicht auf die Verunreinigungen zurückzuführen sind. Für die weitere Berechnung glaubten wir deshalb am richtigsten zu verfahren, wenn wir als wahres spez. Gewicht des  $\text{Fe}_3\text{C}$  das von MAURER und HEGER —  $7,64$  — zugrunde legten.

Die experimentelle Bestimmung der magnetischen Sättigung des Eisencarbids geschah nun in der Weise, daß, nachdem das Pulver in das Kupferröhrchen eingefüllt worden war, das Gewicht desselben bestimmt wurde. Hierauf erfolgte die magnetische Untersuchung

<sup>1)</sup> Spez. Gewicht nach LANDOLT-BÖRNSTEIN, Phys.-Chem. Tabellen [5. Aufl. (1923), Bd. I], Springer Berlin, S. 287: C als Graphit =  $2,2$  und S. 309:  $\text{SiO}_2$  amorph =  $2,2$ .

bei den Feldstärken  $\mathfrak{H} = 5000$  Gauss,  $\mathfrak{H} = 10000$  Gauss und  $\mathfrak{H} = 11500$  Gauss. Der Quotient

$$\frac{\text{Gewicht des Pulvers im Kupferröhrchen}}{\text{Volumen des Hohlraums}} = \frac{G}{V}$$

gibt das scheinbare spez. Gewicht des Pulvers  $s'$ . Der Füllfaktor wird dann durch das Verhältnis der scheinbaren zur wahren Dichte  $s'/s$  ausgedrückt. Hierbei ist jedoch nun zu berücksichtigen, daß das Pulver nur 97,53% reines Eisencarbid enthält, während die restlichen 2,47% als unmagnetische Verunreinigungen zu betrachten sind. Das wirkliche Gewicht des im Kupferröhrchen vorhandenen  $\text{Fe}_3\text{C}$  beträgt also nur  $0,9753 \cdot G$  g; hieraus ergibt sich das scheinbare spez. Gewicht  $s' = \frac{0,9753 \cdot G}{V}$ ; mit diesem Wert ist die weitere Rechnung durchgeführt worden.

Tabelle 5.

Magnetische Messungen an Eisencarbid nebst Berechnung.

Versuch	I	II	III	IV
Gewicht der Füllung $G$ . . . .	2,9613	2,9694	3,0645	3,0137 g
$0,9753 \cdot G = \text{Gew. d. Fe}_3\text{C}$ . . .	2,8882	2,8961	2,9888	2,9393 „
Volumen des Hohlraums $V$ . . .	1,2591	—	—	—
Scheinb. spez. Gew. $s' = \frac{0,9753 \cdot G}{V}$	2,294	2,300	2,374	2,334
Wahres spez. Gewicht $s$ . . . .	7,64	—	—	—
Füllfaktor $s'/s$ . . . . .	0,3002	0,3011	0,3107	0,3056
Gemessener Magnetisierungswert	2 853 <sup>1)</sup>	3 031	3 059	2 856 Gauss
bei einem scheinb. spez. Gew. $s'$	3 357 <sup>2)</sup>	3 535	3 581	3 571 „
u. Probendurchm 6 mm	3 481 <sup>3)</sup>	3 588	3 692	3 611 „
$4\pi J$ für $s$ . . . . .	9 500	10 070	9 850	9 350 „
	11 180	11 740	11 530	11 690 „
	11 590	11 920	11 880	11 820 „
$4\pi J$ für $s$ , Mittelwerte . . . . .			9 690 Gauss	
			11 540	„
			11 800	„
Übergang auf 10 mm Probendurchmesser, $\Delta_1$ <sup>4)</sup> . .			290	„
			350	„
			350	„
$4\pi J$ für $s$ , Probendurchmesser 10 mm . . . .			9 980	„
			11 890	„
			12 150	„
Erfahrungszuschlag betr. Übergang auf kompaktes				
Material $\Delta_2$ <sup>4)</sup> . . . . .			420	„
			180	„
			110	„
$4\pi J$ , kompaktes Material, Probendurchmesser 10 mm			10 400	„
			12 070	„
			12 260	„

<sup>1)</sup>  $\mathfrak{H} = 5000$  Gauss.    <sup>2)</sup>  $\mathfrak{H} = 10\,000$  Gauss.    <sup>3)</sup>  $\mathfrak{H} = 11\,500$  Gauss.

<sup>4)</sup> Die Größen  $\Delta_1$  und  $\Delta_2$  sind die aus Tabelle 2, Spalte 5 und 8 entnommenen, proportional veränderten Differenzen.

In der Tabelle 5 ist eine Übersicht über die Ergebnisse der magnetischen Messungen und die Berechnung gegeben. Die graphische Darstellung erfolgte in Fig. 7.

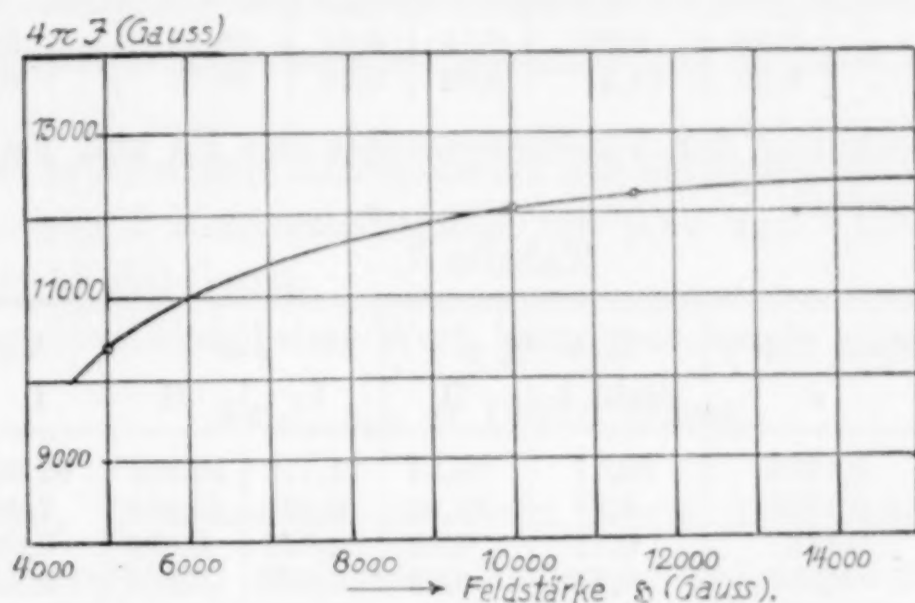


Fig. 7. Magnetisierungskurve des Eisencarbids.

Der wahre Sättigungswert des Eisencarbids liegt jedoch noch etwas höher als der bei einer Feldstärke von  $H = 11\,500$  gemessene Magnetisierungswert. Nach Fig. 7 erhalten wir ihn zu

$$4\pi J_{\infty \text{ Fe}_3\text{C}} = \text{rd. } 12\,400 \text{ Gauss.}$$

#### Rechnerische Bestimmung der Sättigung des Eisencarbids.

Da sich (nach den in der Einleitung gegebenen Ausführungen) die magnetische Sättigung eines mechanischen Gemenges aus zwei oder mehr fein verteilten ferromagnetischen Stoffen linear aus den Sättigungswerten der Einzelbestandteile zusammensetzt, muß es daher auch umgekehrt möglich sein, aus der Sättigung eines Gemisches gegebener Zusammensetzung diejenige einer Komponente zu berechnen, wenn die der übrigen bekannt ist. Da die Sättigung auf das Volumen bezogen wird, ist es nötig, die Gewichtsprocente in Volumprocente umzurechnen; dabei machen wir von der Erfahrungstatsache Gebrauch, daß Legierungselemente wenigstens in erster Annäherung ihr spez. Volumen beibehalten. Nun sind entsprechend der Formel  $\text{Fe}_3\text{C}$  drei Atome Eisen an ein Atom Kohlenstoff gebunden, d. h.  $3 \cdot 55,84 = 167,52$  g Eisen an 12 g Kohlenstoff, oder ein Gewichtsprozent C bindet 13,96 Gewichtsprozent Fe.

Zur Berechnung dienten 2 Kohlenstoffstähle, deren Sättigung wir genau bestimmten. Ihre Zusammensetzung in Gewichtsprozenten ist in folgender Tabelle 6 gegeben.

Tabelle 6.

	C	Carbid 14,96 · C	Si	Mn	Fe (Rest)	davon freies Fe (Fe — 13,96 · C)
Stahl I . . . . .	0,46	6,88	0,11	0,24	99,19	92,77
Stahl II . . . . .	0,95	14,21	0,02	0,26	98,77	85,51

Die Berechnung der Volumenprocente des Fe und Fe<sub>3</sub>C ist in Tabelle 7 gegeben.

Tabelle 7.

	Spez. Vol. <sup>1)</sup> v	Gew.-% p		p · v		Vol.-% p'	
		Stahl I	II	I	II	I	II
Fe (frei) . .	0,1269	92,77	85,51	11,772	10,851	92,30	85,06
Carbid . . .	0,1309	6,88	14,21	0,901	1,861	7,06	14,59
Si . . . . .	0,435	0,11	0,02	0,048	0,009	0,38	0,07
Mn . . . . .	0,137	0,24	0,26	0,033	0,036	0,26	0,28
Σ:		100,00	100,00	12,754	12,757	100,00	100,00

Bezeichnen wir die Sättigung des Eisencarbids mit  $x$ , so muß gelten:

$$21\,620 \cdot \frac{p'}{100} (\text{Fe}) + x \cdot \frac{p'}{100} (\text{Fe}_3\text{C}) = 4\pi J_\infty \text{ (exp.)}$$

$$x = \frac{4\pi J_\infty - 216,20 \cdot p' (\text{Fe})}{\frac{p'}{100} (\text{Fe}_3\text{C})}.$$

Die beobachtete Sättigung war für Stahl I 20 840 Gauss und für Stahl II 20 150 Gauss; man erhält alsdann:

$$x_1 = 12\,540 \text{ Gauss} \quad \text{und} \quad x_2 = 12\,060 \text{ Gauss.}$$

Diese Zahlen stimmen befriedigend mit dem experimentell gefundenen Wert überein. Als Mittelwert für die rechnerische Bestimmung des magnetischen Sättigungswertes von Eisencarbid ergibt sich

$$4\pi J_{\infty \text{ Fe}_3\text{C}} = 12\,300 \text{ Gauss.}$$

### Zusammenfassung.

1. Es wird eine ballistische Versuchsanordnung für Sättigungsbestimmungen, sowie ihre Eichung beschrieben. Die Messung erfolgt durch Entfernen der Probe aus dem Feld und aus der an Ort und Stelle bleibenden Induktionsspule. Die anzubringenden Korrekturen werden experimentell festgelegt.

<sup>1)</sup> Für Fe, Si, Mn entnommen aus: LANDOLT-BÖRNSTEIN, Phys.-Chem. Tabellen 5. Aufl., Bd. I, (1923), S. 284.

2. Nachdem durch Vorversuche mit pulverförmigen Proben, deren Sättigung vorher schon im festen Zustande gemessen wurde, die Brauchbarkeit des Verfahrens für Pulver sichergestellt war, wurde die Sättigung von durch Lösen in 1/1 n-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dargestelltem Eisencarbidpulver experimentell bestimmt und zu rund 12 400 Gauss gefunden.

3. Die rechnerische Extrapolation des Sättigungswertes von Fe<sub>3</sub>C aus denen von 2 Kohlenstoffstählen mit 0,46 und 0,95% C lieferte als Mittel 12 300 Gauss.

Als wahrscheinlichsten Wert kann man somit annehmen

$$4\pi J_{\infty \text{ Fe}_3\text{C}} = 12\,350 \text{ Gauss.}$$

*Essen, Versuchsanstalt der Fried. Krupp A.-G. und  
Freiberg/Sa., Eisenhütten-Institut der Sächsischen Bergakademie.*

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Juni 1928.

---

## Die Änderung der Temperatur des Volumenminimums von Wasser in Abhängigkeit vom Druck, verglichen mit der von Lösungen in Abhängigkeit von der Konzentration.

Von G. TAMMANN und E. SCHWARZKOPF.

Mit 7 Figuren im Text.

P. W. BRIDGMAN<sup>1)</sup> hat die Isobaren des Wassers von  $-20^{\circ}$  bis  $+25^{\circ}$  und für Drucke von 1—3000 kg/cm<sup>2</sup> bestimmt. In dem Gebiet von  $0^{\circ}$  stimmen die Isobaren mit den von AMAGAT<sup>2)</sup> gefundenen überein. Die Isobare für 1500 kg/cm<sup>2</sup> zeigt neben dem Minimum bei  $-4^{\circ}$  noch ein Maximum bei  $-10^{\circ}$ , und auf der Isobare für 2000 kg/cm<sup>2</sup> tritt ein deutlicher Wendepunkt auf.

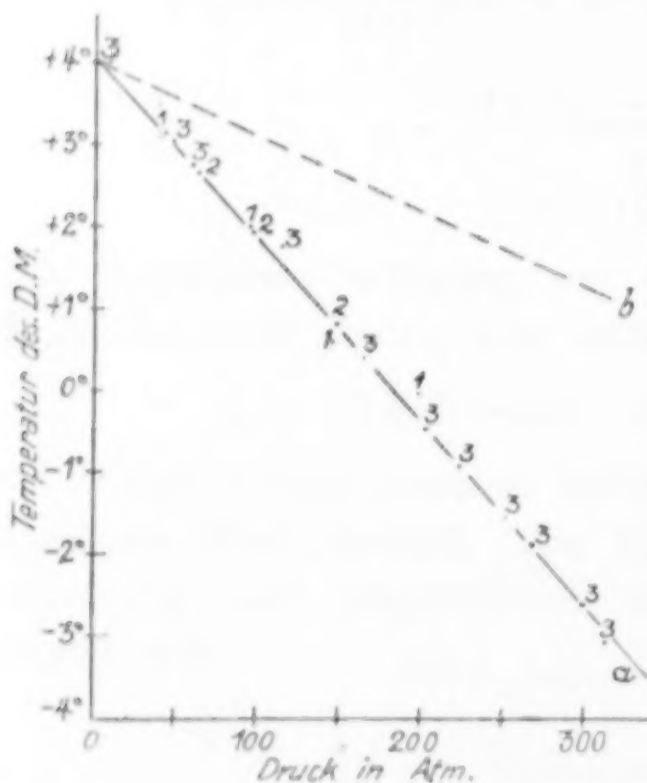


Fig. 1.

In Fig. 1 sind die Bestimmungen des Minimums des Volumens des Wassers in Abhängigkeit vom äußeren Druck dargestellt, wie sie 1. von AMAGAT<sup>3)</sup> aus den Volumen-isobaren und 2. von DREYER<sup>4)</sup>, sowie 3. von LUSSANA<sup>5)</sup> nach der Strömungsmethode gefunden wurden. Innerhalb der Fehlergrenze der Bestimmungen ändert sich die Temperatur des Minimums des Volumens in Abhängigkeit vom Druck auf der Geraden *a*, nach BRIDGMAN sollte sie sich auf der gestrichelten Linie *b* ändern.

<sup>1)</sup> P. W. BRIDGMAN, *Z. anorg. Chem.* **77** (1912), 387; *Proc. Amer. Acad.* **47** (1912), 544.

<sup>2)</sup> E. H. AMAGAT, *Ann. chim. phys.* [6] **29** (1893), 544—545.

<sup>3)</sup> E. H. AMAGAT, *Ann. chim. phys.* [6] **29** (1893), 127.

<sup>4)</sup> F. DREYER, Über die Temperatur der maximalen Dichte wäßriger Lösungen, S. 192. St. Petersburg 1913 (russisch).

<sup>5)</sup> S. LUSSANA, *Nuov. Cim.* [4] **2** (1895), 233.

Bekanntlich stimmt eine Isobare des Wassers bei höherem Druck immer mit irgendeiner Isobare einer seiner Lösungen überein. Wenn also die Isobare bei 1500 kg/cm<sup>2</sup> eine reelle Bedeutung haben sollte, so müßte es eine konzentriertere Lösung geben, die eine sehr ähnliche Form der Isobare des Wassers bei 1500 kg/cm<sup>2</sup> zeigt, und es müßte dann Isobaren von Lösungen geben, welche bei den Koinzidenzdrucken  $\Delta K$  von 1000—2000 Atm. die Formen der von BRIDGMAN angegebenen Wasserisobaren haben.

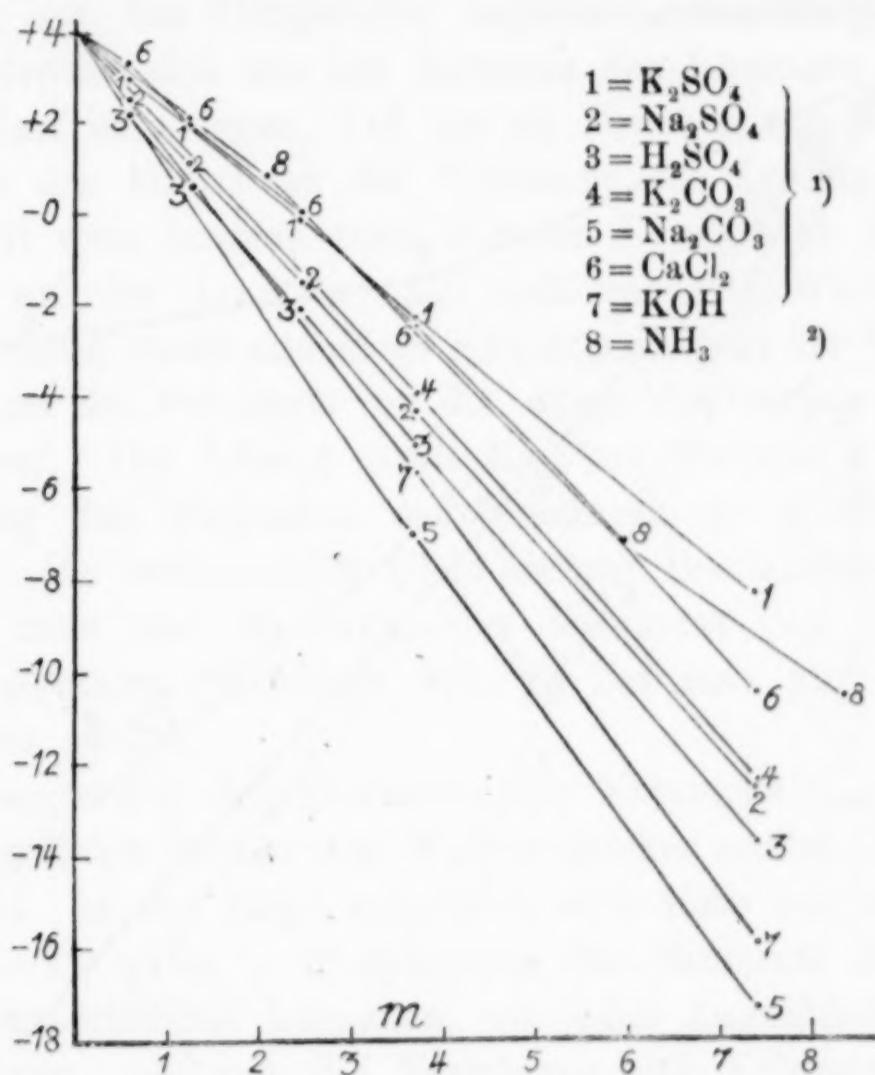


Fig. 2.

Nach BRIDGMAN's Angaben glättet sich das Minimum des Volumens bei etwa  $-5^{\circ}$  und einem Druck von etwas über 1500 kg/cm<sup>2</sup> aus. Dementsprechend sollte für wäßrige Lösungen ein Minimum des Volumens unter  $-5^{\circ}$  auch nicht mehr beobachtet werden können, in Wirklichkeit ist aber das Volumenminimum für Lösungen bis zu  $-17,3^{\circ}$  verfolgt worden, indem die Beobachter eine Volumen-isobare aufgenommen haben und auf dieser die Aus-

<sup>1)</sup> DEPRETZ, *Ann. chim. phys.* [2] 70 (1839), 49—81.

<sup>2)</sup> NICHOLS, *Phil. Mag.* [5] 11 (1881), 113.

dehnung der Lösung nach Überschreiten des Minimums wirklich festgestellt haben. Die betreffenden Temperaturen des Minimums des Volumens sind in Fig. 2 in Abhängigkeit von der Konzentration,  $m$  Gramm wasserfreien Salzes in 100 g Wasser, dargestellt. Diese Kurven sind im allgemeinen etwas konkav zur Konzentrationsachse gekrümmt; da für die Zunahme des inneren Druckes ( $\Delta K$ ) dieselbe Krümmung gilt, so werden die Temperaturen des Minimums des Volumens in Abhängigkeit der Zunahme des inneren Druckes  $\Delta K$  fast geradlinig verlaufen.

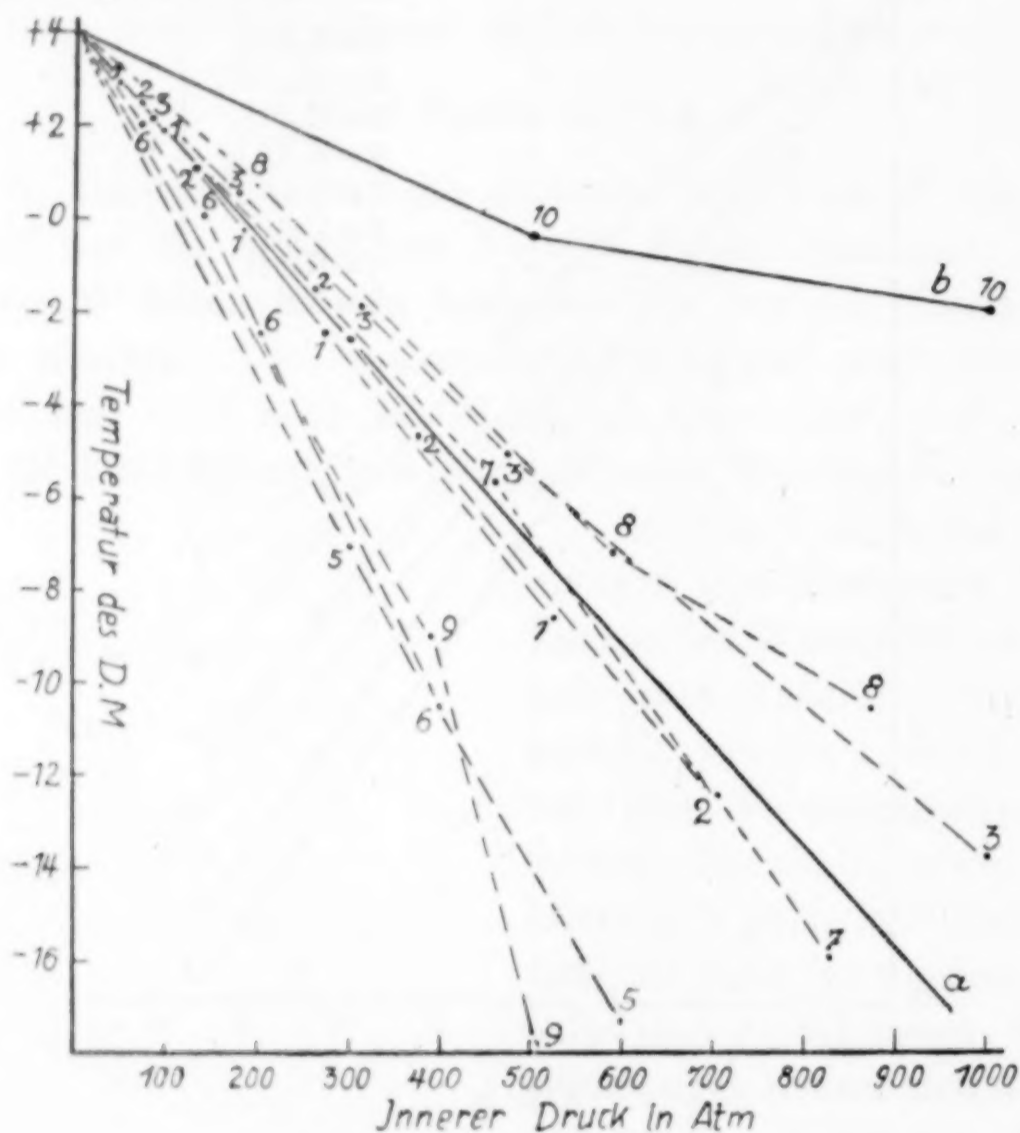


Fig. 3.

- |  |                |            |
|--|----------------|------------|
| 1 = $K_2SO_4$                          | 4 = $K_2CO_3$  | 7 = KOH    |
| 2 = $Na_2SO_4$                         | 5 = $Na_2CO_3$ | 8 = $NH_3$ |
| 3 = $H_2SO_4$                          | 6 = $CaCl_2$   | 9 = LiCl   |
| 10 = $H_2O$ unter Druck nach BRIDGMAN. |                |            |

Die  $\Delta K$ -Werte sind die Koinzidenzdrucke der Isobaren der Lösungen bei dem Druck  $p = 1$  Atm. mit den Isobaren des Wassers bei den Drucken  $p = \Delta K$  zwischen 0 und 30°.

In Fig. 3 ist diese Darstellung ausgeführt worden. Die Gerade  $a$  gibt die Temperaturen des Minimums des Volumens in Abhängigkeit vom äußeren Druck wieder. Die mit Nummern ver-

sehenen Punkte beziehen sich auf die Volumenminima der Lösungen unter dem äußeren Druck  $p = 1$  Atm., deren Temperaturen in Abhängigkeit von den  $\Delta K$ -Werten bis zu einer Erniedrigung von  $10^\circ$  innerhalb der Fehlergrenzen auf die Gerade  $a$  fallen. Die Linien 5 für  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - und 6 für  $\text{CaCl}_2$ -Lösungen fallen aus dem Bündel der übrigen Kurven heraus; hier liegt die Möglichkeit einer fehlerhaften Bestimmung der Koinzidenzdrucke vor. Die Linie 9 für  $\text{LiCl}$ -Lösungen fällt ebenfalls aus diesem Bündel heraus, weil hier die  $\Delta K$ -Werte mit der Temperatur zunehmen und daher zu kleine Koinzidenzdrucke sich aus den Isobaren der Lösungen ergeben.

Man darf also sagen, daß bis zu Drucken von 500 Atm. die Temperatur des Minimums des Volumens der Lösungen oder des Wassers mit dem inneren oder äußeren Druck sich linear ändert und zwar auf der Linie  $a$ . Bei größeren  $\Delta K$ -Werten (höheren Konzentrationen) treten allerdings Abweichungen in der Verschiebung des Minimums des Volumens von der durch die Gerade  $a$  gegebenen Richtung auf. Die Linie  $b$  stellt die von BRIDGMAN angegebene Verschiebung des Minimums des Volumens in Abhängigkeit vom Druck dar. Sie widerspricht allen übrigen Beobachtungen.

Wenn man das Minimum des Volumens von Lösungen zu tiefen Temperaturen verfolgen will, so hat man auf folgende Beziehungen zu achten.

Die Temperatur des Minimums des Volumens  $t_{DM}$  wird durch Zusatz des gelösten Stoffes zum Wasser stärker erniedrigt als dessen Gefrierpunkt. In der Regel schneiden sich diese beiden Linien bei  $-0,5$  bis  $-1^\circ$ , unter  $-1^\circ$  liegt also das Minimum des Volumens im Gebiet unterkühlter Lösungen, wo jeden Augenblick Eisbildung eintreten kann, wodurch die Verfolgung der Volumenisobare unmöglich wird.

In Fig. 4 stellen die Linien  $A_{DM_{1-3}}$  die Verschiebung der Temperatur des Minimums des Volumens in Abhängigkeit von der Konzentration  $m$  und die Linien  $A_{FP_{1-3}}$  die der Gefrierpunkte einiger Lösungen dar.

Wie aus der Figur hervorgeht, liegt bei den Lösungen der Salzsäure der Schnittpunkt der Linien  $A_{DM_2}$  und  $A_{FP_2}$  bei etwas tieferer Temperatur als gewöhnlich, nämlich bei  $-4^\circ$ , und der Winkel, unter dem sich die beiden Kurven schneiden, ist ein besonders kleiner. Da aber das Gebiet längere Unterkühlungsfähigkeit, das schraffierte Gebiet mit Sinken der Temperatur sich verengt, so kann man auch hier das Minimum nicht unter  $-10^\circ$  verfolgen.

Für die Lösungen des Äthylalkohols hat die Kurve  $A_{DM_1}$  eine abnorme Form, da aber die Gefrierpunktskurve  $A_{FP_1}$  hier höher liegt

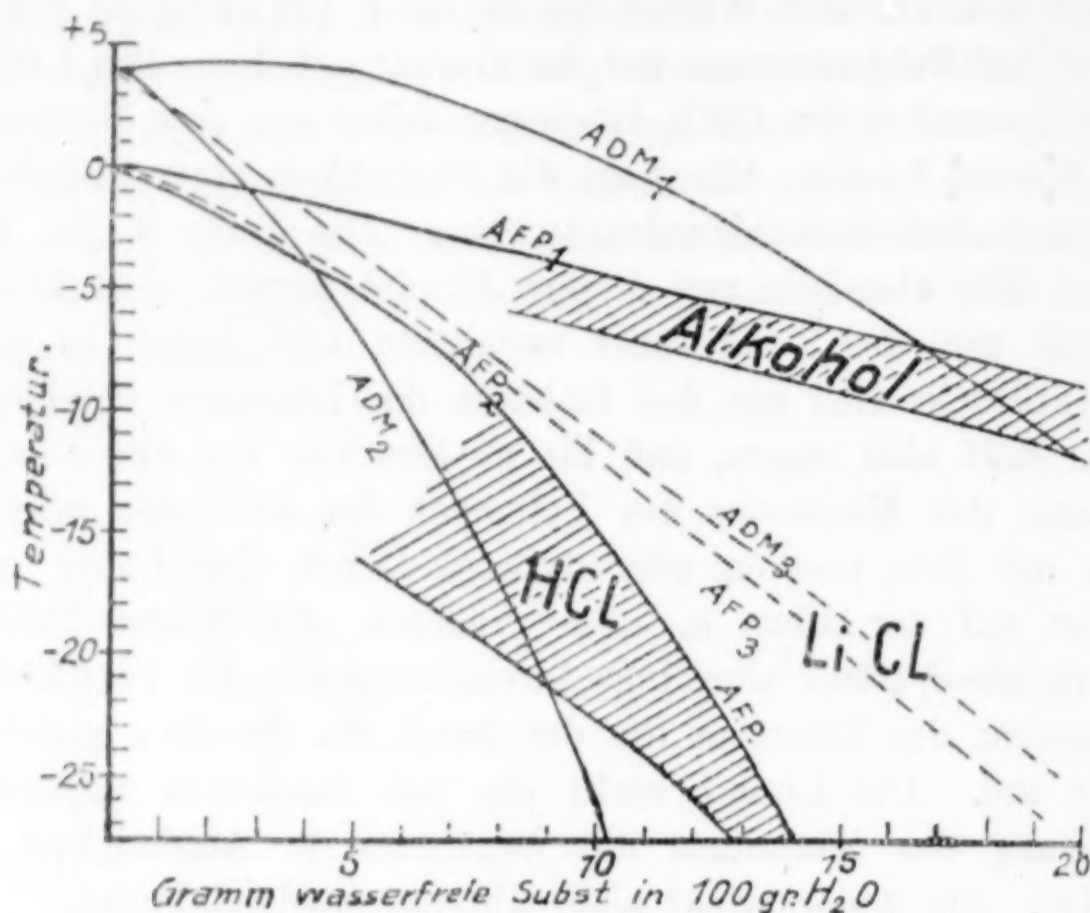


Fig. 4.

als bei den Salzlösungen, so tritt das Schneiden beider Kurven schon bei  $-7^{\circ}$  und  $m = 16,5$  ein. Das Gebiet längerer Unter-

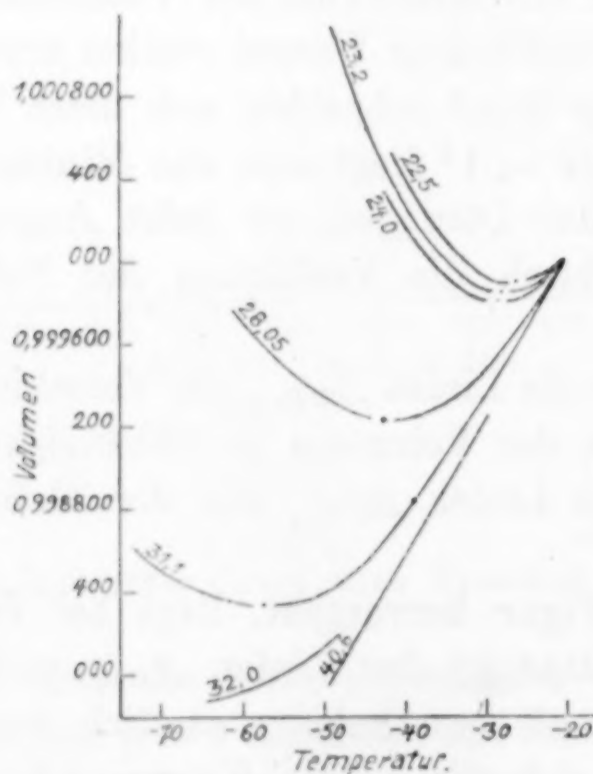


Fig. 5.

kühlungsfähigkeit, das schraffierte Gebiet, ist so schmal, daß man trotz des kleinen Winkels, unter dem die beiden Kurven sich

schneiden, das Minimum des Volumens nicht mehr unter  $-11^{\circ}$  beobachten kann.

Besonders günstig liegen die Verhältnisse beim Lithiumchlorid, denn die Kurven  $A_{DM_3}$  und  $A_{FP_3}$  schneiden sich bis zu den Temperaturen von  $-25^{\circ}$  nicht. Infolgedessen war es möglich, bei den Lösungen des Lithiumchlorids die Temperatur des Minimums des Volumens bis zu  $-57,5^{\circ}$  zu verfolgen, und auch darüber hinaus ist eine weitere Verschiebung des Minimums des Volumens durch den Verlauf der Isobaren (Fig. 5) sehr wahrscheinlich gemacht.

Da jeder Volumenisobare einer Lösung bei höherer Konzentration eine Volumenisobare des Wassers unter erhöhtem Druck entspricht, so müßte es auch eine Volumenisobare des Wassers geben, auf der das Minimum des Volumens noch bei  $-60^{\circ}$  auftritt. Bei geradliniger Extrapolation aus den in Fig. 1 wiedergegebenen Beobachtungen würde dieses Minimum auf der Isobare des Wassers für etwa 3000 Atm. liegen.

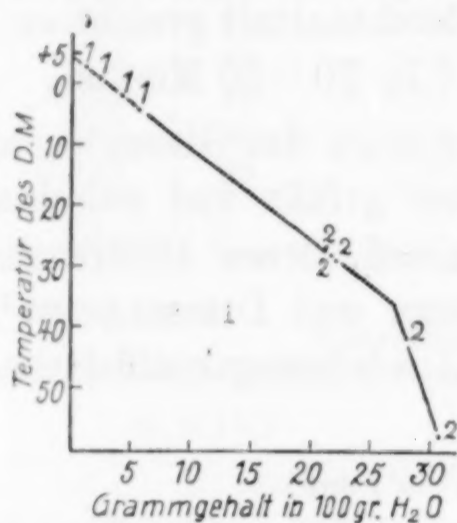


Fig. 6.

Die Annahme von BRIDGMAN, daß das Volumenminimum des Wassers bei wachsenden Drucken und abnehmenden Temperaturen sich ausglättet, wird also durch die Erfahrungen an Salzlösungen nicht bestätigt.

In Fig. 6 sind die Temperaturen des Dichtenmaximums der Lösungen von Lithiumchlorid in Abhängigkeit von der Konzentration  $m$  dargestellt. Von  $m=0$  bis 27 findet die Verschiebung des Maximums der Dichte in der von DE COPPET<sup>1)</sup> angegebenen Richtung statt, über  $m=27$  aber wird der Einfluß der Konzentration ein sehr viel größerer.

#### Die Ausführung der Versuche.

Die Versuche zur Bestimmung der Isobaren der Lösungen wurden in Dilatometern aus Thüringer Glas vorgenommen, denen die in Fig. 7 gezeichnete Form gegeben wurde. Die lichte Weite der Capillaren und die Größe des Dilatometergefäßes wurden so gewählt, daß 1 mm der Capillaren etwa 0,000008



Fig. 7.

<sup>1)</sup> DE COPPET, *Compt. rend.* 132 (1901), 219.

des Gesamtvolumens entsprach. Der Inhalt des Gefäßes betrug etwa 12 cm<sup>3</sup> und 1 mm der Capillaren etwa 0,1 cmm. Als Verschuß diente der von OSTWALD<sup>1)</sup> angegebene Messingbügel.

Das Dilatometer wurde mit luftfreiem Wasser ausgewogen und das Volumen nach folgender Gleichung berechnet:

$$v_t = P \cdot \frac{p}{s_{t_1}} \cdot [1 - (t - t_1) \cdot \alpha],$$

hierbei war:  $p$  der Faktor, der das in der Luft gefundene Gewicht  $P$  für den Auftrieb korrigierte;  $s_{t_1}$  das spez. Gewicht des Wassers bei der Wägetemperatur  $t_1$ , und  $\alpha$  der Ausdehnungskoeffizient des Glases.

Als Kältebad diente ein großer WEINHOLD'scher Becher, in den ein gut wirkender Rührer eingebaut war. Als Kältemischung wurden Alkohol und Kohlensäureschnee verwendet. Die Temperatur wurde bestimmt mit einem in halbe Grade geteilten Pentanthermometer, das in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeicht war. Die Erwärmungsgeschwindigkeit betrug 0,5° in 20—30 Minuten.

Zur Ermittlung des Ausdehnungskoeffizienten des Glases wurde das Dilatometer mit reinem luftfreiem Wasser gefüllt und zwischen 0 und +20° eine Volumenkurve aufgenommen, deren Differenzen gegen die Volumenkurve, die THIESEN, SCHEE und DIESSELHORST<sup>2)</sup> für das Wasser gefunden haben, den Ausdehnungskoeffizienten ergaben.

Lithiumchlorid. Volumen bei 0° = 1 cm<sup>3</sup>.

$m = 24,0$				$m = 28,05$			
$t$ -C°	$-\Delta v \cdot 10^{-4}$ cm <sup>3</sup>	$t$ -C°	$-\Delta v \cdot 10^{-4}$ cm <sup>3</sup>	$t$ -C°	$-\Delta v \cdot 10^{-4}$ cm <sup>3</sup>	$t$ -C°	$-\Delta v \cdot 10^{-4}$ cm <sup>3</sup>
1	1,26	25	18,36	3	4,21	39	29,53
2	2,60	26	18,51	6	7,92	40	29,59
4	4,93	28	18,61	10	12,80	41	29,63
7	8,24	29	18,56	13	15,90	42	29,56
10	10,85	32	18,10	16	18,60	43	29,54
13	13,15	34	17,64	20	21,75	46	29,44
17	15,53	36	16,84	24	24,62	50	28,73
20	16,90	38	15,93	28	26,77	53	27,91
23	17,90	40	14,79	32	28,28	58	26,16
24	18,16	43	12,72	35	29,01	62	24,26
$t_{DM} = -28,0^{\circ}$				$t_{DM} = -42^{\circ}$			

<sup>1)</sup> OSTWALD-LUTHER, Physico-chem. Messungen, 4. Aufl. Leipzig (1925).

<sup>2)</sup> LANDOLT-BÖRNSTEIN, 230; Chemische Tabellen (1923) I, 75.

Die Konzentrationsbestimmungen der Lithiumchloridlösungen wurden durch Überführen des Chlorids in Sulfat ausgeführt. Die Konzentrationen der Salzsäure- und Alkohollösungen wurden durch Verdünnen bekannter, konzentrierter Lösungen hergestellt.

Die gefundenen Volumenisobaren sind in den beigegebenen Tabellen zusammengestellt. Die Volumendifferenz  $\Delta v \cdot 10^{-4}$  sind von denen am Kopf der Tabelle angegebenen Volumen zu subtrahieren.

Lithiumchlorid. Volumen bei  $-20^{\circ} = 1 \text{ cm}^3$ .

$m = 22,5$		$m = 23,2$		$m = 31,1$		$m = 32,0$		$m = 40,6$	
$t$ -C°	$-\Delta v \cdot 10^{-4}$ cm <sup>3</sup>	$t$ -C°	$-\Delta v \cdot 10^{-4}$ cm <sup>3</sup>	$t$ -C°	$-\Delta v \cdot 10^{-4}$ cm <sup>3</sup>	$t$ -C°	$-\Delta v \cdot 10^{-4}$ cm <sup>3</sup>	$t$ -C°	$-\Delta v \cdot 10^{-4}$ cm <sup>3</sup>
21	0,36	23	1,06	27	4,73	48,5	18,09	30	7,64
24	0,89	25	1,53	29	5,97	49	18,37	35	11,73
27	1,01	28	2,00	46	15,51	50	18,57	39	13,62
28	0,94	30	1,46	50	16,15	52	19,18	40	14,29
30	0,63	33	1,06	54	16,54	54	19,64	41	14,97
32	0,42	36	- 0,42	55	16,56	57	20,49	43	16,35
34	-0,53	40	- 2,35	57	16,99	60	20,88	44	17,04
36	-1,38	42	- 4,03	62	16,33	62	21,03	49	20,62
38	-2,39	47	- 8,70	64	16,15	64	21,26	50	21,28
40	-3,65	49	-10,84	68	15,64	64,8	21,46	—	—
42	-4,90	50	-11,86	72	14,16	—	—	—	—
$t_{DM} = -26,5^{\circ}$		$t_{DM} = -28,0^{\circ}$		$t_{DM} = -57,5^{\circ}$		$t_{DM}$ nicht mehr beobachtet			

Äthylalkohol. Volumen bei  $0^{\circ} = 1 \text{ cm}^3$ .

$m = 11,1$		$m = 13,6$		$m = 25,0$	
$t$ -C°	$-\Delta v \cdot 10^{-4}$ cm <sup>3</sup>	$t$ -C°	$-\Delta v \cdot 10^{-4}$ cm <sup>3</sup>	$t$ -C°	$-\Delta v \cdot 10^{-4}$ cm <sup>3</sup>
+0,4	-0,21	1,8	0,73	0,4	0,53
-0,6	-0,18	2,1	0,74	3,6	7,62
-1,0	-0,31	2,6	0,78	7,6	15,16
1,6	-0,50	4,4	0,38	8,6	15,75
2,0	-0,66	4,6	0,32	9,7	17,55
3,0	-1,17	5,6	-0,03	10,4	18,51
4,0	-1,86	6,6	-0,50	11,8	20,11
5,0	-2,78	7,6	-1,25	13,6	21,97
6,0	-3,71	8,0	-1,59	14,0	22,49
7,0	-4,82	9,2	-2,58	15,2	23,42
—	—	9,6	-2,95	15,6	24,06
$t_{DM} = -0,2^{\circ}$		$t_{DM} = -2,8^{\circ}$			

Bisher wurden für Alkohol gefunden:

$p \%$	$m$	$t_{DM}^{\circ}$	Beobachter
10	11,1	-0,65	ROSETTI
12	13,6	-3,40	"
10	11,1	-1,28	TUMLIRZ
9,8	10,88	-0,19	DE COPPET

Salzsäure. Volumen bei  $0^{\circ} = 1 \text{ cm}^3$ .

$m = 8,1$		$m = 12,2$		$m = 14,7$		$m = 17,1$	
$t$ — $^{\circ}\text{C}$	$-\Delta v \cdot 10^{-4}$ $\text{cm}^3$	$t$ — $^{\circ}\text{C}$	$-\Delta v \cdot 10^{-4}$ $\text{cm}^3$	$t$ — $^{\circ}\text{C}$	$-\Delta v \cdot 10^{-4}$ $\text{cm}^3$	$t$ — $^{\circ}\text{C}$	$-\Delta v \cdot 10^{-4}$ $\text{cm}^3$
1	0,88	4	6,39	5	8,76	5	10,12
2	1,69	6	8,29	10	14,59	10	20,37
3	2,42	8	10,19	14	18,90	12	24,26
4	3,17	12	13,94	15	20,46	15	30,67
7	4,94	15	16,45	16	21,43	18	36,69
8	5,39	17	17,90	17	22,42	23	47,29
9	5,78	20	19,72	18	23,82	25	50,89
10	6,08	21	19,98	20	26,03	28	56,30
12	6,15	22	20,42	22	28,19	32	61,47
15	5,70	24	20,97	24	30,08	35	67,45
16	5,88	—	—	27,5	32,61	38	71,40
17	4,99	—	—	—	—	—	—
19	3,96	—	—	—	—	—	—
$t_{DM} = -12^{\circ}$							

Für Salzsäure wurden von TSCHERNAY gefunden:

$p \%$	$m$	$t_{DM}^{\circ}$	
1,49	1,52	+ 1,19	direkt beobachtet
3,29	3,41	— 2,26	
5,87	6,27	— 10,60	durch Extrapolation gefunden
6,77	7,29	— 14,50	
9,82	10,90	— 26,25	

Göttingen, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Juni 1928.

## Die Volumenisobaren des Wassers bis zur Schmelzkurve.

Von G. TAMMANN und W. JELLINGHAUS.

Mit 2 Figuren im Text.

Die  $p$ - $t$ -Kurve, auf der sich nach P. W. BRIDGMAN<sup>1)</sup> das Minimum des Wasservolumens verschiebt, stimmt mit denen anderer Beobachter auch bei kleineren Drucken bis zu  $200 \text{ kg/cm}^2$  nicht überein.

Nach BRIDGMAN liegen auf den Isobaren des Wassers die Minima bis zu Drucken von  $1500 \text{ kg/cm}^2$  im Zustandsfelde des Wassers  $5^\circ$  oberhalb der Schmelzkurve des Eises, während nach anderen Beobachtern diese Minima schon bei Drucken über

$200 \text{ kg/cm}^2$

ins Zustandsfeld des Eises fallen.

In Fig. 1 sind die Volumenisobaren von BRIDGMAN für eine Reihe von Drucken wiedergegeben. Die Kurve  $ab$  verbindet die Minima der Wasservolumina, auf der Linie  $ac$  verschiebt sich das Minimum des Wasservolumens nach anderen Beobachtern, und die Linie  $de$  deutet den Verlauf der Schmelzkurve des Eises an.

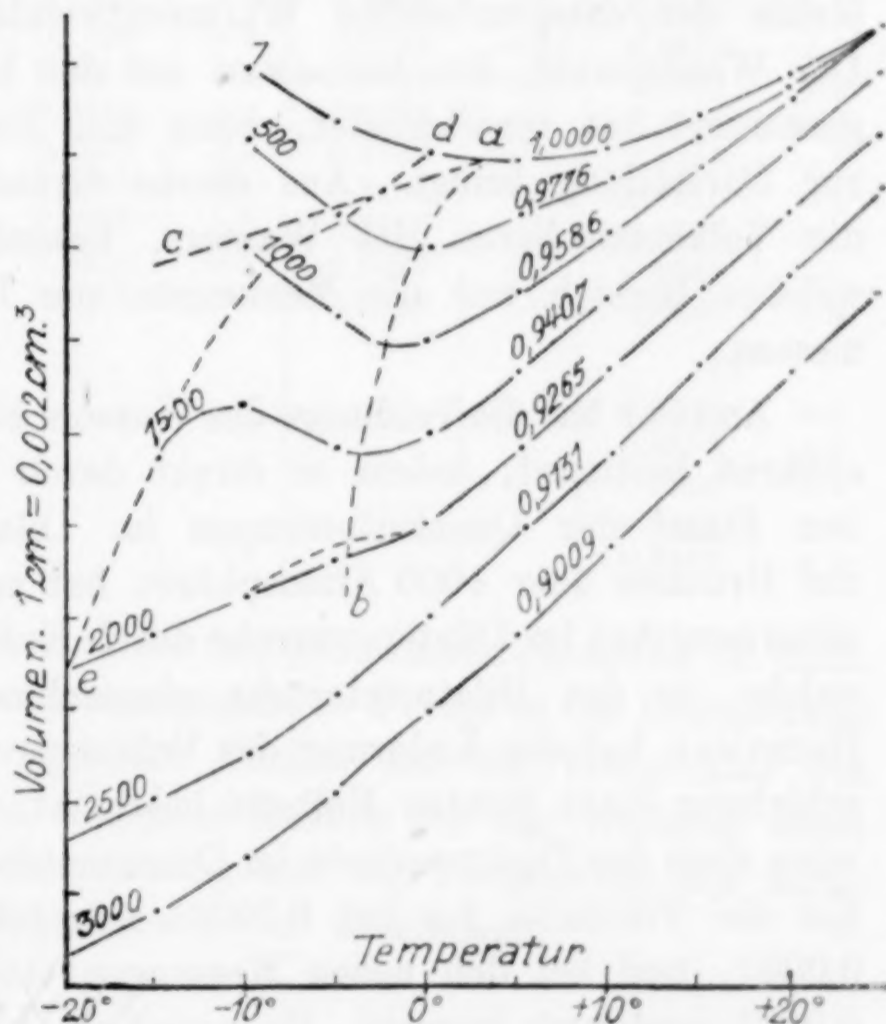


Fig. 1.

Man ersieht, daß nach BRIDGMAN das Minimum des Wasservolumens sich im Zustandsfelde des Wassers bei Drucken über

<sup>1)</sup> P. W. BRIDGMAN, *Proc. Am. Acad.* **47** (1912), 441.

1500 kg/cm<sup>2</sup> ausglätten soll, während nach anderen Beobachtern, deren Messungen von 0—200 kg/cm<sup>2</sup> reichen, das Minimum des Volumens mit wachsendem Druck sich auf der Linie *ac* verschiebt, welche die Schmelzkurve des Wassers schon bei einem Druck von 300 kg/cm<sup>2</sup> und der Temperatur  $-2,6^{\circ}$  schneidet.

In dem Gebiet oberhalb  $0^{\circ}$  stimmen die Isobaren von BRIDGMAN mit denen von AMAGAT<sup>1)</sup> überein. Die Isobare für 1500 kg/cm<sup>2</sup> zeigt neben dem Minimum bei  $-4^{\circ}$  noch ein Maximum bei  $-10^{\circ}$ , und auf der Isobare für 2000 kg/cm<sup>2</sup> tritt ein deutlicher Wendepunkt auf.

Aus der Isobare bei 1500 kg/cm<sup>2</sup> wäre zu schließen, daß die Konzentration der eisbildenden Molekülart I bei  $-10^{\circ}$  abzunehmen beginnt. Dann müßte aber die Wärmeentwicklung bei der Bildung der Molekülart I aus den anderen Molekülarten des Wassers bei  $-10^{\circ}$  ihr Vorzeichen ändern, was bei der nicht unerheblichen Größe der entsprechenden Wärmeentwicklung nicht möglich ist. Der Wendepunkt, den BRIDGMAN auf der Isobare für 2000 kg/cm<sup>2</sup> gezeichnet hat, verschwindet, wenn man BRIDGMAN's Tabellenwerte zur Darstellung bringt. Aus diesen Gründen war es erwünscht, die Volumen-isobaren des Wassers, besonders unterhalb  $0^{\circ}$ , für welches Bereich nur die Messungen von BRIDGMAN vorliegen, zu messen.

AMAGAT hat die Volumina des Wassers bis  $0^{\circ}$  und bis 1000 Atmosphären bestimmt, indem er direkt durch ein druckfestes Fenster den Stand der Quecksilberkuppe im Dilatometerrohr bestimmte. Bei Drucken über 1000 Atmosphären hat er den Stand des Quecksilbermeniskus im Dilatometerrohr durch Kontakte mit Platindrähten, welche in das Dilatometerrohr eingeschmolzen waren, bestimmt. BRIDGMAN hat die Änderung des Volumens des Wassers durch Verschiebung eines dichten Kolbens bestimmt, und hier sind die Volumina nach der Drahtmethode im Dilatometerrohr bestimmt. AMAGAT hat die Volumina bis auf 0,00001 angegeben, BRIDGMAN bis auf 0,0001, und bei den neuen Messungen sind die Volumina bis auf 0,0001 bestimmt worden. Es unterliegt keinem Zweifel, daß die Methoden von AMAGAT die sichersten und empfindlichsten sind. Deshalb sollen die neuen Messungen zuerst mit den AMAGAT'schen Messungen über  $0^{\circ}$  verglichen werden.

<sup>1)</sup> E. H. AMAGAT, *Ann. chim. phys.* (6) 29 (1893), 505.

Im Mittel ergaben die neuen Messungen Volumina, die um 0,0002 kleiner waren als die von AMAGAT gemessenen. Bei 44 Messungen, für die Vergleichsdaten vorliegen, erreicht die Abweichung in nur 7 Fällen den Betrag von 0,0005. In der Tab. 1 ist ein Vergleich der neu bestimmten Volumina mit den von AMAGAT bestimmten durchgeführt. Die Tabelle enthält die neu bestimmten Volumina. Zählt man zu diesen die unter  $v \cdot 10^{-4}$  angegebenen Differenzen hinzu, so erhält man die aus AMAGAT's Angaben interpolierten Werte.

Tabelle 1.

Vergleich mit den Wasservolumina von AMAGAT.

Druck kg/cm <sup>2</sup>	0°		5°		10°		15°	
	Vol.	$v \cdot 10^{-4}$	Vol.	$v \cdot 10^{-4}$	Vol.	$v \cdot 10^{-4}$	Vol.	$v \cdot 10^{-4}$
1	1,0000	—	0,9998	+1	1,0000	+1	1,0004	+3
100	0,9949	+1	0,9948	+2	0,9952	+4	0,9959	+3
200	0,9902	+1	0,9903	+2	0,9909	+1	0,9916	+2
300	0,9856	+2	0,9858	+3	0,9865	+2	0,9873	+3
400	0,9810	+3	0,9816	+2	0,9822	+2	0,9832	+2
500	0,9768	+1	0,9773	+2	0,9782	+2	0,9792	+2
600	0,9725	+3	0,9733	+2	0,9743	+1	0,9756	—1
700	0,9684	+5	0,9693	+4	0,9705	+2	0,9716	—1
800	0,9645	+3	0,9656	+2	0,9666	+1	0,9679	+1
900	0,9605	+4	0,9615	+4	0,9629	+2	0,9644	—
1000	0,9565	+7	0,9578	+7	0,9592	+5	0,9607	+3
14°								
1100	0,9530	+8					0,9570	+2
1200	0,9500	+4					0,9533	+3
1300	0,9472	—3					0,9504	—
1400	0,9444	—7					0,9467	+6
1500	0,9400	+4					0,9445	+1

In der Tab. 2, S. 228, sind die neu gemessenen Volumina bis dicht an die Schmelzkurve des Eises angegeben. Fehler in der Bestimmung des Volumens sind von großem Einfluß auf die Temperatur des Volumenminimums. Aus folgender Tabelle ist die Wirkung eines Fehlers in der Volumenbestimmung auf die Temperatur des minimalen Volumens für die Isobare  $p = 1$  zu ersehen.

$\Delta v \cdot 10^{-4}$	$\Delta t_m$
$\pm 1$	$\pm 4$
$\pm 2$	$\pm 5$
$\pm 4$	$\pm 7$
$\pm 8$	$\pm 12$

Die Drahtmethode, welche das Volumen nur bis auf 0,0002 zu bestimmen erlaubte, kann daher nicht dazu benutzt werden, um die

Tabelle 2.

Wasservolumen, bezogen auf das Volumen bei 0° und 1 kg/cm² Druck.

Druck kg/cm²	1	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500
-14	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,9392	0,9352
-13	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,9438	0,9396	—
-8	—	—	—	—	—	—	—	—	0,9628	0,9586	0,9548	0,9509	0,9486	0,9444	0,9410	0,9374
-7	—	—	—	—	—	—	—	0,9672	0,9631	0,9588	0,9549	—	—	—	—	—
-6	—	—	—	—	—	—	0,9718	0,9675	0,9633	0,9591	0,9551	—	—	—	—	—
-5	—	—	—	—	—	0,9762	0,9719	0,9676	0,9643	0,9593	0,9553	0,9520	0,9492	0,9453	0,9423	0,9391
-4	—	—	—	—	—	0,9763	0,9723	0,9677	0,9635	0,9595	0,9555	—	—	—	—	—
-3	—	—	—	—	0,9806	0,9764	0,9720	0,9678	0,9637	0,9597	0,9557	—	—	—	—	—
-2	—	—	—	—	0,9806	0,9765	0,9722	0,9680	0,9639	0,9606	0,9566	—	—	—	—	—
-1	—	—	—	—	0,9808	0,9767	0,9724	0,9682	0,9642	0,9604	0,9562	—	—	—	—	—
0	—	—	—	—	0,9809	0,9768	0,9725	0,9684	0,9645	0,9605	0,9565	0,9530	0,9500	0,9472	0,9444	0,9400
+1	1,0000	0,9950	0,9901	0,9854	0,9811	0,9768	0,9726	0,9685	0,9647	0,9607	0,9568	—	—	—	—	—
+2	1,0000	0,9949	0,9902	0,9856	0,9812	0,9770	0,9727	0,9687	0,9649	0,9608	0,9571	—	—	—	—	—
+3	1,0000	0,9948	0,9902	0,9857	0,9813	0,9771	0,9729	0,9690	0,9651	0,9611	0,9573	—	—	—	—	—
+4	0,9999	0,9948	0,9903	0,9858	0,9814	0,9772	0,9731	0,9691	0,9654	0,9613	0,9575	—	—	—	—	—
+5	0,9998	0,9948	0,9903	0,9858	0,9816	0,9773	0,9733	0,9693	0,9656	0,9615	0,9578	—	—	—	—	—
+6	0,9997	0,9950	0,9904	0,9858	0,9815	0,9774	0,9735	0,9694	0,9654	0,9616	0,9580	0,9542	0,9509	0,9473	0,9445	0,9432
+7	0,9996	0,9950	0,9905	0,9859	0,9816	0,9774	0,9737	0,9698	0,9658	0,9620	0,9582	—	—	—	—	—
+8	0,9998	0,9951	0,9906	0,9861	0,9823	0,9782	0,9739	0,9700	0,9666	0,9624	0,9586	—	—	—	—	—
+9	0,9999	0,9951	0,9907	0,9863	0,9820	0,9779	0,9741	0,9703	0,9663	0,9627	0,9590	—	—	—	—	—
+10	1,0000	0,9952	0,9909	0,9865	0,9822	0,9782	0,9743	0,9705	0,9666	0,9629	0,9592	—	—	—	—	—
+11	1,0000	0,9952	0,9911	0,9866	0,9824	0,9783	0,9746	0,9707	0,9669	0,9632	0,9595	—	—	—	—	—
+12	1,0000	0,9954	0,9912	0,9868	0,9826	0,9787	0,9749	0,9709	0,9671	0,9635	0,9599	—	—	—	—	—
+13	1,0001	0,9955	0,9913	0,9869	0,9828	0,9788	0,9751	0,9712	0,9675	0,9639	0,9601	0,9570	0,9533	0,9504	0,9467	0,9445
+14	1,0001	0,9956	0,9915	0,9871	0,9830	0,9789	0,9754	0,9714	0,9677	0,9642	0,9604	—	—	—	—	—
+15	1,0004	0,9959	0,9916	0,9873	0,9832	0,9792	0,9756	0,9716	0,9679	0,9644	0,9607	—	—	—	—	—

Temperaturen des minimalen Wasservolums bei verschiedenen Drucken genau zu bestimmen. Wie die Volumenzahlen der Isobaren für 1, 100, 200 und 300  $\text{kg/cm}^2$  zeigen, bleibt die Lage des Volumenminimums innerhalb eines Temperaturintervalles von etwa  $8^\circ$  unbestimmt.

Bei höheren Drucken liegt das minimale Volumen im Eisfelde und ist daher wegen spontaner Eisbildung, welche nach ihrem Eintritt das Dilatometer zerstören würde, nicht zu erreichen.

In Fig. 2 sind die neu bestimmten Volumina durch stehende Kreuze, die von BRIDGMAN durch Kreise und die von AMAGAT durch Punkte kenntlich gemacht. Die Isobare bei 1000  $\text{kg/cm}^2$  von BRIDGMAN gibt Volumina an, die, wie aus Fig. 2 zu ersehen ist, erheblich zu groß sind. Auch auf der Isobare für 1500  $\text{kg/cm}^2$  sind BRIDGMAN's Volumina bei Temperaturen unter  $0^\circ$  erheblich zu groß. Die Temperaturen und Drucke der Isobaren, welche der Schmelzkurve entsprechen, sind für die neuen Bestimmungen durch die Linie  $df$  und für die von BRIDGMAN durch die Linie  $de$  verbunden. Die Linie  $ac$  bezeichnet die Temperaturen, auf denen das Minimum des Wasservolumens mit steigendem Druck erniedrigt wird. Ihre Lage ist durch direkte Versuche nach mehreren Methoden auf Grund der Messungen von AMAGAT und auf Grund der Strömungsmethode von DREYER festgelegt und durch Volumenisobaren von Salzlösungen bestätigt worden. Es erscheint daher ganz ausgeschlossen, daß die Minima auf den Volumenisobaren des Wassers in der von BRIDGMAN angegebenen Weise liegen.

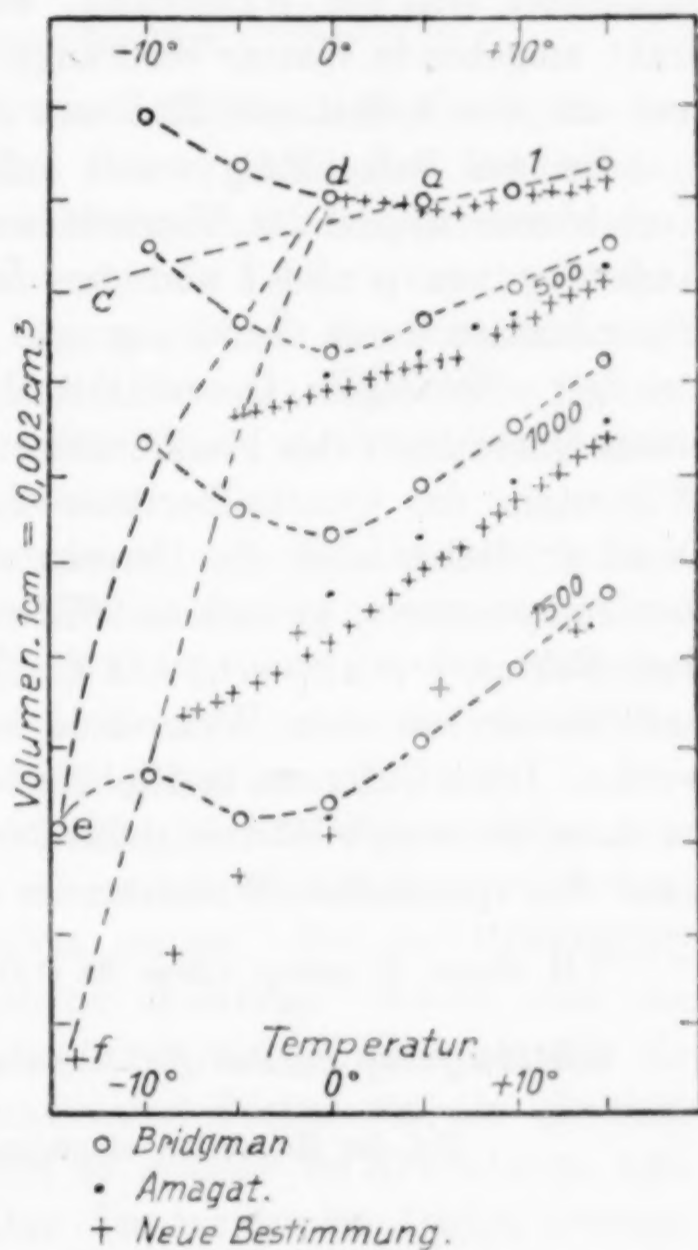


Fig. 2.

**Experimentelles.**

Das Volumen des Wassers bei verschiedenen Drucken und Temperaturen kann in folgender Weise ermittelt werden:

Führt man durch die Dilatometercapillare, in der sich unter dem Wasser, welches das Dilatometer erfüllt, Quecksilber befindet, einen Platindraht, der von Quecksilber nicht benetzt wird, so kann der Stand des Quecksilbers in diesem Rohr aus dem elektrischen Widerstand ermittelt werden. Wenn das Volumen abnimmt, so verkleinert sich der Widerstand, weil Quecksilber das den Platindraht umgebende Wasser verdrängt. Einzelheiten dieser Anordnung sind aus der Arbeit von H. ESSEX zu ersehen.<sup>1)</sup>

Bei der Berechnung wurde außer den von ESSEX angegebenen Korrekturen wegen der Volumänderung des Dilatometergefäßes bei Änderung von  $p$  und  $t$  und der Änderung des Widerstandes des Platindrahtes durch Änderung von  $p$  und  $t$  noch folgende berücksichtigt: Bei einem Querschnitt der Capillare von  $1,8 \text{ mm}^2$  und einem Querschnitt des Platindrahtes von  $0,03 \text{ mm}^2$  verschwindet der Widerstand der Quecksilbersäule nicht gegen den Widerstand des Drahtes. Daher muß zur Berechnung des Volumens zuerst der bei der Temperatur  $t_1$  gefundene Widerstand durch Multiplikation mit dem Faktor  $1 + a(t_1 - t_0)$  auf die Temperatur  $t_0$  reduziert werden, und dieser von dem Widerstand bei  $t = t_0$  und  $p = 1$  subtrahiert werden. Diese Differenz, multipliziert mit dem Faktor  $1 - (t_1 - t_0)(a - b)$ , ist dann die wahre Widerstandsdifferenz;  $a$  ist der Temperaturkoeffizient des spezifischen Widerstandes des Platins,  $b$  des Quecksilbers.

<sup>1)</sup> H. ESSEX, *Z. anorg. Chem.* 88 (1914), 193.

**Göttingen**, Institut für physikalische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Juni 1928.

## Über die Abhängigkeit des inneren Druckes in Lösungen von der Natur des gelösten Stoffes.

Von G. TAMMANN.

Mit 6 Figuren im Text.

Bei der Auflösung eines schweren flüchtigen Stoffes in Wasser wächst der innere Druck um den Betrag  $\Delta K$ . Zur Bestimmung von  $\Delta K$  gibt es eine Reihe von Methoden.<sup>1)</sup> Die genaueste derselben für verdünnte Lösungen ist zurzeit die Bestimmung der Temperatur der maximalen Dichte der Lösung. Durch den äußeren Druck wird die Temperatur der maximalen Dichte des Wassers zu tieferen Temperaturen verschoben, in derselben Weise wirkt der Zusatz eines schweren flüchtigen Stoffes zum Wasser.

Nach der Strömungsmethode von HOPE<sup>2)</sup> und DESPRETZ<sup>3)</sup> kann die Temperatur der maximalen Dichte des Wassers oder einer Lösung mit einem Fehler von  $\pm 0,01^\circ$  bestimmt werden, während die dilatometrische Methode diesen Fehler erst erreichen würde, wenn die Volumina bis auf 0,000001 gemessen würden.

Läßt man in einem zylindrischen Gefäß Wasser oder eine Lösung sich abkühlen, so sinken die peripheren Schichten zu Boden, während die zentralen in die Höhe steigen. Bei der Erwärmung erfolgt die Strömung in umgekehrter Richtung. Wählt man die Temperaturen des Abkühlungs- und Erwärmungsbades so, daß sie sich von der Temperatur der maximalen Dichte um die gleichen numerischen Beträge unterscheiden, so müssen die Abkühlungs- und Erwärmungskurven zur Temperatur der maximalen Dichte symmetrisch verlaufen. In Fig. 1a sind nach F. DREYER<sup>4)</sup> für eine Lösung in einem Messingzylinder von 77 mm Durchmesser und 285 mm Höhe die Temperaturen von vier Thermoelementen in Abhängigkeit

<sup>1)</sup> Die Beziehungen zwischen den inneren Kräften und Eigenschaften der Lösungen. L. Voss, Leipzig 1907.

<sup>2)</sup> TH. HOPE, *Ann. de Chimie* 53 (1865), 272.

<sup>3)</sup> C. DESPRETZ, *Ann. de chim. et phys.* 70 (1839), 1.

<sup>4)</sup> F. DREYER, Über die Temperatur der maximalen Dichte von Lösungen. Dissertation, russisch, St. Petersburg 1913, S. 193.

von der Zeit aufgetragen. Die Lötstellen der Thermoelemente befanden sich 15, 75, 135 und 165 mm über dem Boden des Zylinders, die Temperaturen des Erwärmungs- und Abkühlungsbades müssen zwischen  $1,5-3,5^{\circ}$  oberhalb oder unterhalb der Temperatur der

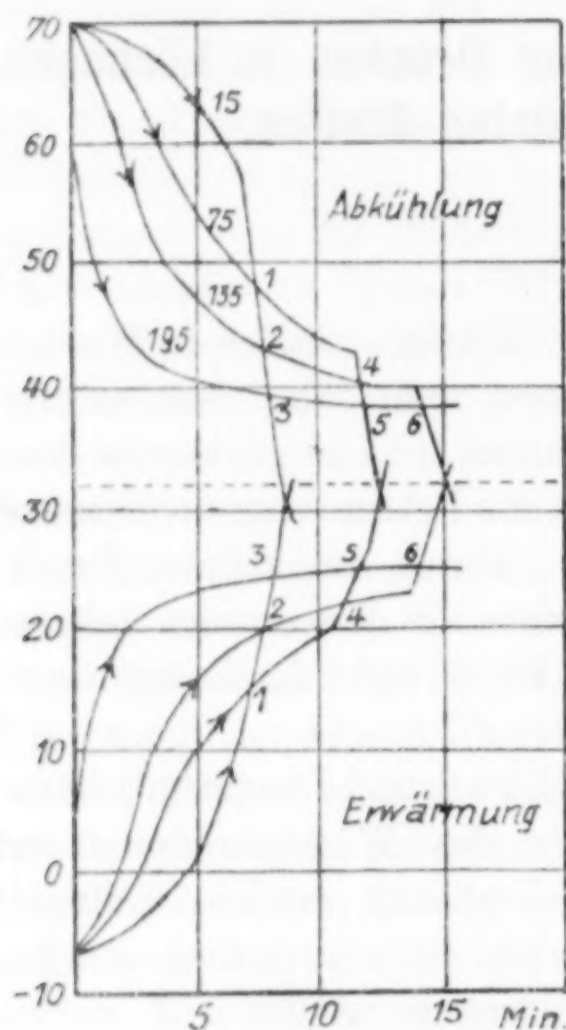


Fig. 1a.

maximalen Dichte liegen. Die Schnittpunkte je einer Abkühlungs- und einer Erwärmungskurve liegen bei der Temperatur der maximalen Dichte, der gestrichelten Horizontalen. Außerdem erhält man die Temperatur der maximalen Dichte noch durch Bildung der Mittel aus den Temperaturen der Schnittpunkte je zweier Abkühlungskurven und je zweier Erwärmungskurven, also aus denen der Schnittpunkte 1 und 1, 2 und 2 usw. Im ganzen verfügt man also über 9 Werte, deren Mittel einen wahrscheinlichen Fehler von einigen  $0,001^{\circ}$  bis höchstens  $0,020^{\circ}$  besitzt.

Die Resultate der Arbeit von F. DREYER sind sehr wenig bekannt geworden.<sup>1)</sup> Im folgenden sollen sie diskutiert werden, da

auf Grund derselben einige Fragen entschieden werden können, die auf Grund des früheren Beobachtungsmaterials nicht beantwortet werden konnten. Auch entstehen auf Grund des Beobachtungsmaterials von DREYER neue Fragen.

### 1. Die Bestimmung der Druckabhängigkeit der Temperatur der maximalen Dichte des Wassers: $t_m$ .

Aus den Messungen AMAGAT's, der Volumen des Wassers in Abhängigkeit von  $t$  und  $p$  berechnete, fand DREYER für die Abhängigkeit von  $t_m$  von  $p$  in Atm. die Gleichung:

$$p - 1 = (57,1 \pm 4,1) \Delta t_m - (4,01 \pm 1,39) \Delta t_m^2.$$

<sup>1)</sup> Einige dieser Bestimmungen sind in den phys.-chem. Tabellen von LANDOLT 1923 aufgenommen.

LUSSANA<sup>1)</sup> fand nach der Strömungsmethode die lineare Beziehung:

$$\Delta t_m = -(0,0222 \pm 0,0004)(p - 1) \quad \text{oder} \quad p - 1 = (45,4 \pm 0,8) \Delta t_m.$$

Nach derselben Methode fand DREYER für

	$\frac{p - 1}{\Delta t_m}$
1— 60 Atm.	47,0 $\pm$ 0,6
1— 99 „	46,5 $\pm$ 0,3
1—148 „	45,9 $\pm$ 0,5

und leitete hieraus ab:

$$p - 1 = (47,8 \pm 0,43) \Delta t_m - (0,638 \pm 0,153) \Delta t_m^2.$$

Mit Hilfe dieser Formel berechnete DREYER aus seinen  $\Delta t_m$ -Werten für Lösungen die äußeren Drucke  $p - 1 = \Delta K$ , bezogen auf 1 g-Äquivalent in 1000 g Wasser, und verglich sie mit den früher von mir als Koinzidenzdrucke der Isobaren der Lösungen bei  $p = 1$  mit den Isobaren des Wassers beim Druck  $p$  abgeleiteten  $\Delta K$ -Werten<sup>2)</sup>, gleichfalls bezogen auf 1 g-Äquivalent in 1000 g Wasser. Das Konzentrationsintervall, auf das sich die Messungen DREYER's beziehen, liegt im allgemeinen bei größeren Verdünnungen als das der Koinzidenzdrucke. In der folgenden Tabelle beziehen sich die Koinzidenzdrucke pro 1 g-Äquivalent, gelöst in 1000 g Wasser, auf Konzentrationen von 0,5—1,5 g-Äquivalent.

$\Delta K$  in Atm. pro 1 g-Äquivalent, gelöst in 1000 g Wasser.

	Koinzidenzdrucke	$\Delta K$ aus $t_m$		Koinzidenzdrucke	$\Delta K$ aus $t_m$
HNO <sub>3</sub> . . .	540	560	KNO <sub>3</sub> . . .	740—800	800
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . .	560—670	600	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . .	600—640	670
HCl . . . .	290—330	280	KCl . . . .	500—530	550
LiNO <sub>3</sub> . . .	590	570	CuSO <sub>4</sub> . . .	500	550
Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . .	370—420	460	MgSO <sub>4</sub> . . .	380—480	460
LiCl . . . .	250—260	290	MgCl <sub>2</sub> . . .	220	310
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> . .	620—670	620	CaCl <sub>2</sub> . . .	310	430
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	430—490	500	ZnSO <sub>4</sub> . . .	450—550	500
NH <sub>4</sub> Cl . . .	300	330	ZnCl <sub>2</sub> . . .	410	390
NaNO <sub>3</sub> . . .	890—1000	890	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . .	760	740
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . .	720— 810	760	BaCl <sub>2</sub> . . .	500—570	560
NaCl . . . .	530— 670	600			

Die Ermittlung der Koinzidenzdrucke ergibt weniger genaue  $\Delta K$ -Werte als die aus dem  $\Delta t_m$ -Werte, weil die dilatometrische

<sup>1)</sup> S. LUSSANA, *Nuov. cim.* (4) 2 (1895), 233.

<sup>2)</sup> Beziehungen innerer Kräfte und Eigenschaften 1907, S. 58 u. 70—80.

Methode, auf der die Bestimmung der Koinzidenzdrucke beruht, zu größeren Fehlern in  $\Delta K$  führt als die Strömungsmethode bei der Bestimmung von  $\Delta t_m$ . Auch ändert sich nicht selten  $\Delta K$  merklich mit der Temperatur. Innerhalb der Fehlergrenzen stimmen aber die auf so verschiedenen Wegen abgeleiteten  $\Delta K$ -Werte überein, nur sind diese Fehlergrenzen bei den Lösungen von  $\text{MgCl}_2$  und  $\text{CaCl}_2$  größer als sonst, da die Volumenisobaren dieser Lösungen von G. TH. GERLACH vor langer Zeit weniger genau bestimmt wurden.

## 2. Die Abhängigkeit der Erhöhung des inneren Druckes von der Konzentration des gelösten Stoffes.

Es hatte sich früher<sup>1)</sup> ergeben, daß die Erhöhung des inneren Druckes  $\Delta K$  bei nichtflüchtigen Nichtelektrolyten proportional der Konzentration  $n$  des gelösten Stoffes vor sich geht ( $n$  die Zahl der g-Mol gelöst in 1000 g Wasser), daß aber bei dem stark dissoziierten Elektrolyten  $\frac{\Delta K}{n}$  mit wachsender Konzentration abnimmt.

Wenn die Ionen und der nicht dissoziierte Anteil des Elektrolyten eine verschiedene Anziehung auf das Lösungsmittel ausüben, so wird  $\frac{\Delta K}{n}$  sich mit der Konzentration ändern, und da beide Ionen verschiedene Erhöhungen des inneren Drucks bewirken können, so kann geschrieben werden:

$$\frac{\Delta K}{n} = \alpha \Delta K_A + \alpha \Delta K_K + (1 - \alpha) \Delta K_N,$$

wo  $\Delta K_A$ ,  $\Delta K_K$  und  $\Delta K_N$  die partiellen Erhöhungen des inneren Drucks pro Mol des Anions, des Kations und des Nichtdissoziierten und  $\alpha$  den Dissoziationsgrad  $\frac{A}{A_\infty}$  bezeichnen. Wenn  $\Delta K_A + \Delta K_K = 2 \Delta K_N$  ist, also jedes Molekül in derselben Weise wirkte, so ist  $\frac{\Delta K}{n} = (1 + \alpha) \Delta K_N$  oder  $\frac{\Delta K}{n(1 + \alpha)}$  unabhängig von der Konzentration. Für die Lösungen von NaCl trifft diese Beziehung zu.

	NaCl.					
$n =$	0,1	0,2	0,3	0,55	2,2	4,8
$\frac{\Delta K}{n}$	610	615	601	606	549	485
$\alpha$	0,84	0,80	0,77	0,74	0,60	0,40
$\frac{\Delta K}{n(1 + \alpha)}$	331	342	339	348	343	346

<sup>1)</sup> Beziehungen zwischen inneren Kräften und Eigenschaften der Lösungen 1907, S. 82—87.

Für die ersten drei Konzentrationen ist  $\Delta K$  aus den Erniedrigungen der Temperatur maximaler Dichte, für die drei folgenden aus den Koinzidenzdrucken der Isobaren abgeleitet.

Da die Abhängigkeit von  $\Delta t_m$  vom Druck über 150 Atm. nicht bekannt ist, so können aus den  $\Delta t_m$ -Werten für konzentriertere Lösungen die entsprechenden  $\Delta K$ -Werte zurzeit nicht berechnet werden. Daher hat sich F. DREYER<sup>1)</sup> darauf beschränken müssen, aus den vorliegenden  $\frac{\Delta t_m}{n}$ -Werten die beiden Konstanten ( $\Delta t_A + \Delta t_K$ ) und  $\Delta t_N$ , analog dem in obiger Gleichung bezeichneten, zu berechnen. Für binäre Elektrolyte fand er die in folgender Tabelle angegebenen Werte.

	NO <sub>3</sub> ( $\Delta t_A + \Delta t_K$ )	$\Delta t_N$	Cl ( $\Delta t_A + \Delta t_K$ )	$\Delta t_N$
H . . . . .	10,2 $\pm$ 0,9	25,2 $\pm$ 0,1	6,2	-0,1
Li . . . . .	11,9 $\pm$ 1,8	13,7 $\pm$ 0,4	6,0 $\pm$ 0,5	4,5 $\pm$ 0,1
Na . . . . .	19,4 $\pm$ 2,3	17,2 $\pm$ 0,5	12,8 $\pm$ 1,1	16,7 $\pm$ 0,2
K . . . . .	17,6 $\pm$ 0,6	16,2 $\pm$ 0,2	12,5 $\pm$ 2,1	7,7 $\pm$ 0,4
Cs . . . . .	17,4 $\pm$ 1,0	17,8 $\pm$ 0,2	11,1	16,3

In den Lösungen der HNO<sub>3</sub> ist die Erniedrigung des Maximums der Dichte durch den nichtdissoziierten Anteil größer als durch beide Ionen, in den Lösungen der HCl findet sich die umgekehrte Wirkung. In den Lösungen der Salze wirken beide Ionen fast ebenso stark wie der nichtdissoziierte Anteil. Für NaCl-Lösungen ergibt sich die Wirkung des Nichtdissoziierten größer als die beider Ionen, aber nicht gleich der Hälfte beider Ionen, wie in der vorhergehenden Tabelle für die  $\Delta K$ -Werte.

Bei der Umrechnung der  $\Delta t$ -Werte auf  $\Delta K$ -Werte würden sich die betreffenden Konstanten ändern, doch dürfte bestehen bleiben, daß die Attraktion des Nichtdissoziierten von der Größenordnung eines Ion ist und daß dem H-Ion eine besonders kleine Attraktion zum Wasser zukommt.

Nimmt man vollständige Dissoziation in den Lösungen bis zu  $n=1$  an, so fällt die Schwierigkeit fort, daß nicht dissoziierte Moleküle gleiche oder sogar größere  $\frac{\Delta K}{n}$ -Werte als ein Ion haben. Es bleibt aber die Schwierigkeit bestehen, daß nichtflüchtige Nicht-elektrolyte  $\frac{\Delta K}{n}$ -Werte der gleichen Größenordnung wie Elektrolyte haben.

<sup>1)</sup> F. DREYER, l. c., S. 150.

3. Für verdünnte Lösungen ist der Einfluß des gelösten, fast vollständig dissoziierten Elektrolyten auf den inneren Druck eine additive Eigenschaft der Ionen.

Für Lösungen von  $n = 0,1$  bis  $0,2$  Mol pro  $1000$  g Wasser ist die Erhöhung des inneren Drucks  $\Delta K$  sehr nahe proportional der Temperaturerniedrigung des maximalen Drucks  $\Delta t_m$ , da das quadratische Glied in der Beziehung von  $p - 1 = \Delta K$  zu  $\Delta t_m$  den  $\Delta K$ -Wert nur um  $1\%$  verkleinert. Außerdem ist von  $n = 0,05$  bis  $0,6$   $\frac{\Delta t_m}{n}$  von  $n$  unabhängig innerhalb der Fehlergrenzen der Bestimmungen von  $1$  bis  $2\%$ . Man braucht also die beobachteten  $\Delta t_m$ -Werte nicht auf  $\Delta K$ -Werte umzurechnen, um den Einfluß der Natur der Ionen auf die  $\Delta K$ -Werte zu übersehen, da sehr angenähert gilt  $\Delta K = 48 \Delta t_m$ .

DE COPPET<sup>1)</sup> hat für verdünnte Lösungen folgender Elektrolyte die Erniedrigungen  $\Delta t_m$  bestimmt und die tabellierten Werte  $\frac{\Delta t_m}{n}$  berechnet.

	Cl		Br		J
Na . . . . .	13,2	1,3	14,5	2,5	17,0
	1,6		1,7		1,6
K . . . . .	11,6	1,2	12,8	2,6	15,4
	-0,1		-0,4		-0,2
Rb . . . . .	11,7	1,5	13,2	2,4	15,6
	4,5		4,5		4,5
NH <sub>4</sub> . . . . .	7,2	1,5	8,7	2,4	11,1
	1,2		1,7		2,8
Li . . . . .	6,0	1,0	7,0	1,3	8,3
Ca . . . . .	18,3	2,6	20,9	5,7	26,6
	-5,7		-5,4		-3,8
Ba . . . . .	24,0	2,3	26,3	3,1	29,4

Die Werte  $\frac{\Delta t_m}{n}$  für LiJ und BaJ<sub>2</sub> scheinen zu klein ausgefallen zu sein, vielleicht weil die Luft aus diesen Lösungen besonders schnell J<sub>2</sub> frei macht. Da sonst die Differenzen jeder Vertikalreihe unter sich innerhalb der Fehlergrenzen einander gleich sind, und dasselbe für die der Horizontalreihen gilt, so sind die  $\frac{\Delta t_m}{n}$ -Werte additiv zusammengesetzt. Die  $\frac{\Delta t_m}{n}$ -Werte für die doppelt geladenen Ca- und Ba-Atome sind fast doppelt so groß wie die mittleren Werte der einfach geladenen Kationen.

<sup>1)</sup> DE COPPET, *Compt. rend.* 132 (1901), 219.

Die Bestimmungen DE COPPET's nach der Strömungsmethode wurden wesentlich erweitert von F. DREYER, der ebenfalls nach der Strömungsmethode arbeitete. In der folgenden Tabelle sind die von DE COPPET bestimmten  $\frac{\Delta t_m}{n}$ -Werte mit einem Stern kenntlich gemacht.  $n$  bezeichnet hier 1 g-Äquivalent gelöst in 1000 g Wasser. Auch die folgenden Bestimmungen von F. DREYER beziehen sich auf verdünnte Lösungen  $n = 0,1-0,3$ , für welche die  $\frac{\Delta t_m}{n}$ -Werte innerhalb der Fehlergrenzen unabhängig von der Konzentration sind.

	NO <sub>3</sub>	$\frac{1}{2}$ SO <sub>4</sub>	Cl	$\frac{\text{NO}_3}{\frac{1}{2}\text{SO}_4}$	$\frac{\frac{1}{2}\text{SO}_4}{\text{Cl}}$	$\frac{\text{NO}_3}{\text{Cl}}$
H . . . . .	12,0 0,3	12,9 -3,3	6,0 0,2	-0,9	6,9	6,0
Li . . . . .	12,3 1,0	9,6 1,0	6,2* 1,0	2,7	3,4	6,1
NH <sub>4</sub> . . . . .	13,3 5,3	10,6 5,7	7,2* 6,0	2,7	3,4	6,1
Na . . . . .	19,1 1,8	16,3 1,8	13,2* 1,8	2,8	3,1	5,9
K . . . . .	17,3 0,2	14,5 0,0	11,5* 0,2	2,8	3,0	5,8
Rb . . . . .	17,5 0,0	14,5 0,4	11,7* 0,1	3,0	2,8	5,8
Cs . . . . .	17,5	14,9	11,8	2,6	3,1	5,7
$\frac{1}{2}$ Be . . . . .	8,5 4,3	6,5 3,0	—	2,0	—	—
$\frac{1}{2}$ Mg . . . . .	12,8 1,9	9,5 2,7	6,7 2,4	2,3	2,3	6,1
$\frac{1}{2}$ Ca . . . . .	14,7 0,9	12,2 1,4	9,1 0,8	2,5	3,1	5,6
$\frac{1}{2}$ Zn . . . . .	13,8 0,5	10,8 1,0	8,3 0,5	3,0	2,5	5,5
$\frac{1}{2}$ Cu . . . . .	14,3 1,6	11,8 1,8	8,8 0,7	2,5	3,0	5,5
$\frac{1}{2}$ Cd . . . . .	12,7 0,6	10,0 0,0	8,1 1,0	2,7	1,9	4,6
$\frac{1}{2}$ Mn . . . . .	13,3 0,4	10,0 0,3	7,1 1,0	3,3	2,9	6,2
$\frac{1}{2}$ Co . . . . .	13,7 0,3	10,7 -0,2	8,1 0,0	3,0	2,6	5,6
$\frac{1}{2}$ Ni . . . . .	14,0 2,0	10,5	8,1 2,7	3,5	2,4	5,9
$\frac{1}{2}$ Sr . . . . .	16,0	—	10,8	—	—	5,2
$\frac{1}{2}$ Ba . . . . .	15,9	—	12,0*	—	—	3,9
$\frac{1}{2}$ Al . . . . .	11,5	8,6	—	2,9	—	—

Ein g-Äquivalent eines ein-, zwei- und dreiwertigen Kations übt denselben mittleren Einfluß auf den inneren Druck in seiner Lösung aus, dasselbe gilt für ein- und zweiwertige Anionen. Dieses

Resultat entspricht der Vorstellung, daß die Anziehung der Kationen und der Anionen auf die Wassermoleküle den inneren Druck in der Lösung erhöht. Aber die Abweichungen vom mittleren Einfluß sind sehr erheblich. Ob diese der Größe und Form der Ionen und den mittleren Abständen der Ladungen untereinander und zu den Dipolen der Wassermolekülen entsprechen, mag dahin gestellt bleiben.

Zur Berechnung der Einzelwirkung eines Iones auf den inneren Druck müßte man eine Annahme machen, auf Grund der sich eine Teilung der Gesamtwerte  $\frac{\Delta t_m}{n}$  vornehmen ließe. Da in der verdünnteren Lösung von KCl beide Ionen bei der Elektrolyse gleich schnell wandern, so könnte man geneigt sein, dem K- und Cl-Ion die gleiche Attraktion zum Lösungsmittel zuzuschreiben. Bei dieser Annahme würden sich für das H- und Li-Ion sehr kleine Einflüsse und für das Be-Ion sogar ein stark negativer Einfluß auf den inneren Druck ergeben. Nimmt man für das Be-Ion ( $\frac{1}{2}\text{Be}$ ) einen Einfluß größer als 2,5 an, so würde für das Cl-Ion sich ein negativer Einfluß ergeben. Aus Mangel einer begründeten Hypothese, auf Grund der die Berechnung der Teilstücke der einzelnen Ionen vollzogen werden könnte, wurde auf diese Berechnung verzichtet. Doch kann man auch ohne diese Berechnung einige Regeln betreffend die Abweichungen vom mittleren Einfluß auf den inneren Druck der Lösungen der Tabelle entnehmen.

Die Ionen mit kleinem Atomgewicht wirken abnorm schwach auf den inneren Druck, gleichgültig ob sie einwertig (H, Li und  $\text{NH}_4$ ) oder zweiwertig (Be und Mg) sind. In der natürlichen Gruppe im engeren Sinne (K, Rb und Cs) tritt eine Abhängigkeit des Einflusses auf den inneren Druck vom Atomgewicht nicht ein, wohl aber in der Gruppe (Ca, Sr, Ba). Auch für den Einfluß der Anionen ist das Atomgewicht nicht von ausschlaggebender Bedeutung:

	Cl	$\frac{1}{2}\text{SO}_4$	$\text{NO}_3$	Br	J
Atomgewicht	35,5	48	62	80,0	12,7
$\frac{\Delta t_m}{n}$ der Na-Salze	13,2	16,3	19,1	14,5	17,0

Der Wert für  $\frac{1}{2}\text{SO}_4$  fügt sich für die Schwefelsäure in das Schema nicht ein, weil die  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nicht wie ihre Salze in  $\text{SO}_4$  und die Kationen dissoziiert, sondern in H und  $\text{HSO}_4$ . Das Mn- und Cd-Ion haben von den Kationen mit einem Atomgewicht über 40 auffallend niedrige Werte. Bei den Salzen des Al können die  $\Delta K$ -Werte durch die Hydrolyse der Salze stark geändert sein.

## 4. Die Änderung des inneren Drucks

mit der Konzentration in Lösungen von Stoffen, deren Binnendruck kleiner als der des Lösungsmittels ist.

Löst man in einer Flüssigkeit  $A$  einen Stoff  $B$ , der einen höheren Binnendruck als  $A$  hat, so wächst der Binnendruck  $K$  und die Kompressibilität  $\frac{1}{v} \frac{dv}{dp} = \beta$  nimmt ab. (Fig. 1). Wenn der Stoff  $A$  Wasser ist, und der Stoff  $B$  einen höheren Binnendruck hat als das Wasser, so tritt ohne Ausnahme Erhöhung des Binnendrucks ein. Wenn dagegen zum Wasser flüchtigere Stoffe hinzugesetzt werden, so können die ersten Zusätze eine Erhöhung oder Erniedrigung des inneren Drucks bewirken. Im ersten Fall ist ein Maximum des Binnendrucks mit einem entsprechenden Minimum

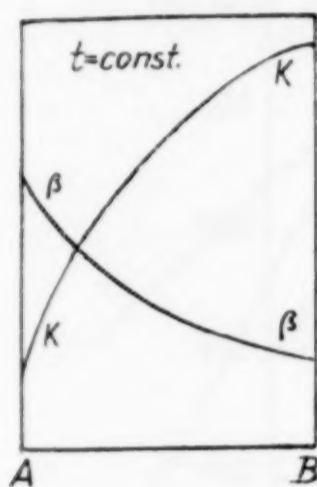


Fig. 1.

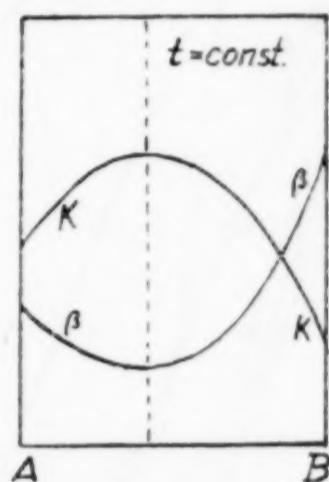


Fig. 2.

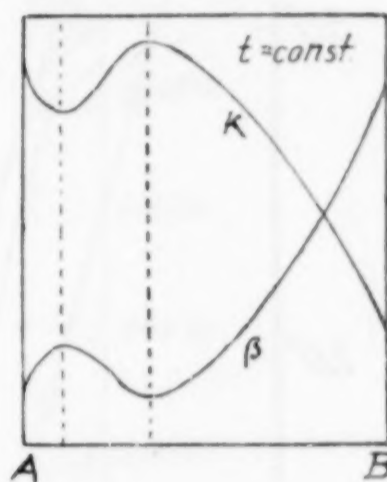


Fig. 3.

der Kompressibilität  $\beta$  wie in Fig. 2 möglich, im zweiten Fall zuerst ein Minimum und dann ein Maximum des inneren Drucks, dessen Maxima und Minima den der  $\beta$ -Werte entsprechen sollten. Fig. 3.

Für die Lösungen einiger flüchtiger Stoffe sind von F. DREYER die Temperaturen der Minima ihrer Volumen nach der Strömungsmethode bestimmt worden. In Fig. 4 sind die Temperaturen der maximalen Dichten solcher Lösungen in Abhängigkeit von der Anzahl  $n$  g-Mol, gelöst in 1000 g Wasser, wiedergegeben. Die ersten Zusätze von Äthylalkohol, Methylalkohol, Isopropylalkohol und tertiärem Butylalkohol erhöhen die Temperatur der maximalen Dichte des Wassers, größere erniedrigen sie.

Wenn die Quotienten  $\frac{d_p a}{dT}$  und  $\frac{dT a}{dp}$  ( $a = \frac{dv}{dT}$ ) für diese Lösungen dieselben Vorzeichen wie für Wasser haben, was sehr wahrscheinlich ist, so folgt aus dem Äquivalenzprinzip der Wirkung des inneren

Drucks und eines Zusatzes,  $dn$ , der den inneren Druck um die Einheit von  $K$  ändert:  $\frac{dt_m}{dK} = -\frac{dt_m}{dn}$ .

Einer Erhöhung der Temperatur der maximalen Dichte,  $t_m$ , durch einen Zusatz entspricht eine Erniedrigung des inneren Drucks.

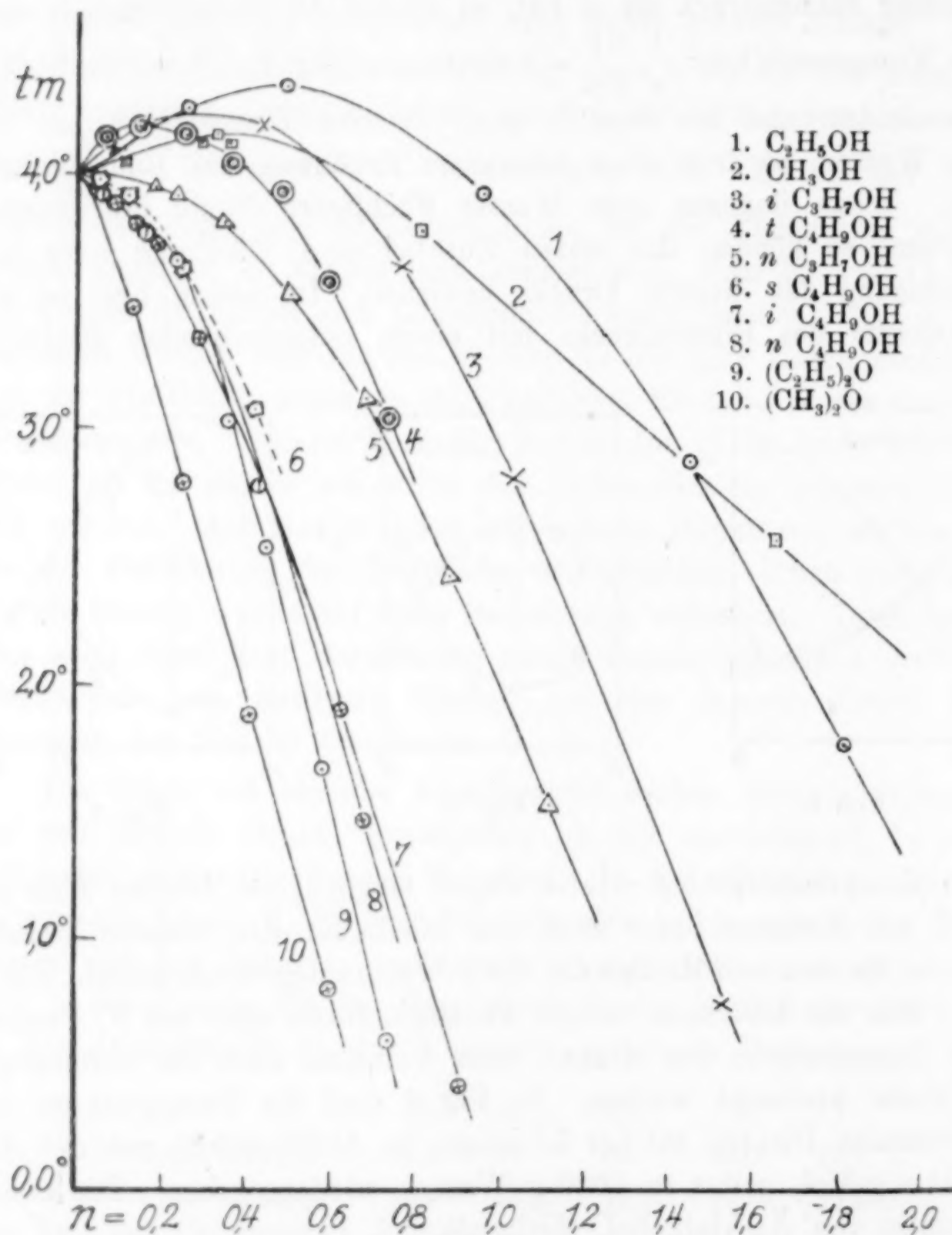


Fig. 4.

Dementsprechend sollten die Kompressibilitäten der Lösungen, deren Temperatur der maximalen Dichte größer ist als die des Wassers, größer sein als die des Wassers, und bei der Konzentration  $n$ , bei der  $t_m$  sein Maximum hat, ebenfalls ein Maximum haben. Diese

maximale Kompressibilität wird sich aber nur sehr wenig von der des Wassers unterscheiden, und daher schwer nachzuweisen sein.

Dem Maximum des Binnendruckes sollte formal ein Minimum von  $t_m$  entsprechen, doch bei dieser Konzentration der Lösungen von Äthylalkohol ist das Minimum des Volumens schon so weit in das Zustandsfeld des Eises verschoben, daß sein  $t_m$ -Wert nicht mehr bestimmt werden kann. Aber auf der Kurve der Kompressibilitäten nach dem Alkoholgehalt tritt ein Minimum der Kompressibilität auf, welches dem Minimum des inneren Druckes entspricht.

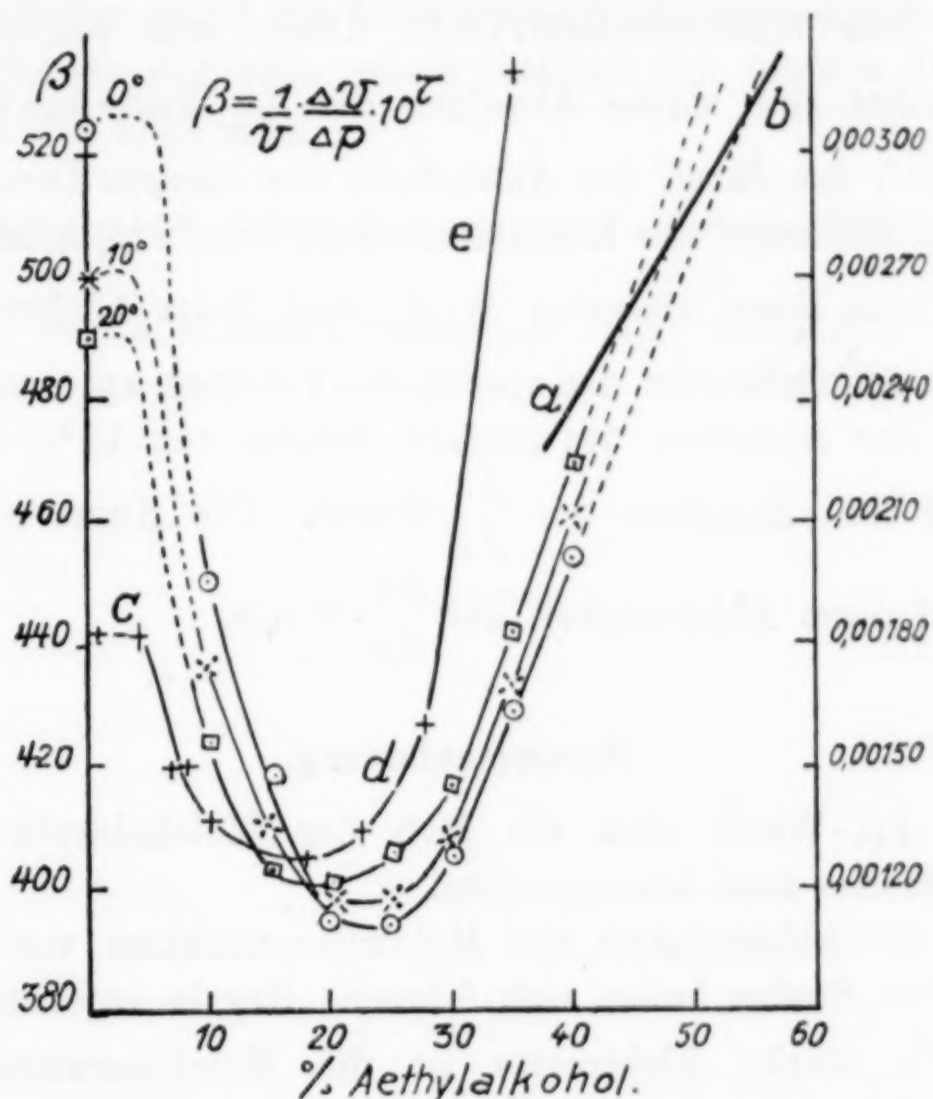


Fig. 5.

In Fig. 5 sind die Werte  $\frac{1}{v} \frac{d_r v}{d p} = \beta$  nach S. PAGLIANI<sup>1)</sup> in Abhängigkeit vom Prozentgehalt des Äthylalkohols für drei verschiedene Temperaturen dargestellt. Das Minimum der Kompressibilität, das dem Maximum des Binnendruckes entspricht, liegt für 0° bei 22% Alkohol, für 10° bei 22% und für 20° bei 18% Alkohol.

Auf der Linie  $ab$ , sind die  $\beta$ -Werte der Lösungen gleich denen des Wassers bei derselben Temperatur. Die gestrichelten Teile der

<sup>1)</sup> S. PAGLIANI u. L. PALAZZO, Phys.-chem. Tabellen 1927, 101.  
Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 174.

Kurven deuten den zu erwartenden Verlauf der  $\beta$ -Werte bei kleinen Alkoholgehalten an.

Die Kurve der spezifischen Volumener Wasser-Alkoholmischungen liegt unter der Geraden, welche die spezifischen Volumener des Wassers und des Alkohols verbindet, es tritt also Kontraktion beim Mischen ein. Diese Kontraktionen werden aber auch von der Änderung des inneren Drucks mit der Konzentration beeinflusst. Im Konzentrationsgebiet, in dem sich der innere Druck wenig ändert, von 0—4% Alkohol, ändert sich auch die Zunahme des Volumens pro 1% Alkoholzusatz,  $\frac{dv}{dx}$ , nur von 0,00182—0,00173.<sup>1)</sup> Dann tritt von 5 bis etwa 12% Alkohol eine starke Abnahme der  $\frac{dv}{dx}$ -Werte von 0,00173 bis 0,00131 auf, das durch das Anwachsen des inneren Drucks bedingt ist. Beim Minimum der Kompressibilität, bei 18% Alkohol, haben die  $\frac{dv}{dx}$ -Werte ihren kleinsten Wert, weil beim höchsten inneren Druck ein Alkoholzusatz das spezifische Volumen am wenigsten vergrößert. Der Abnahme des inneren Drucks von 18% Alkohol an entspricht eine Zunahme der  $\frac{dv}{dx}$ -Werte. Die Kurve *cde*, Fig. 5, deutet auf diese Abhängigkeit der  $\frac{dv}{dx}$ -Werte.

### Zusammenfassung.

Die  $\Delta K$ -Werte sind ein Maß der Molekularattraktion des gelösten Stoffes zum Lösungsmittel.

Für die Abhängigkeit der Molekularattraktion von der Natur des gelösten Stoffes haben sich folgende Regeln ergeben.

1. Für starke Elektrolyte ist die Molekularattraktion zum Wasser additiv zusammengesetzt, entsprechend ihrer vollständigen Dissoziation in Lösungen bis etwa  $n = 1$ . Die Attraktion der einzelnen Ionen zum Wasser ist sehr verschieden und nimmt mit dem Ionenvolumen ab.

2. Nicht flüchtige schwache Elektrolyte oder Nichtelektrolyte, deren innerer Druck größer als der des Wassers ist, üben Attraktionen aus, welche sich von denen der Elektrolyte nicht wesentlich unterscheiden und auch die der Ionen übertreffen können. Hier-

<sup>1)</sup> Diese  $\frac{dv}{dx}$ -Werte sind abgeleitet aus älteren Dichtebestimmungen von DRINKWATER [*Phil. Mag.* 32 (1848), 125.

über geben die Tabellen der  $\Delta K$ -Werte in der zitierten Monographie Aufschluß.

3. Flüchtige Nichtelektrolyte mit inneren Drucken, welche kleiner als die des Wassers sind, z. B. Alkohole, zeigen eine komplizierte Abhängigkeit der Molekularattraktion von der Konzentration. In verdünnten Lösungen kann die Anziehung ihrer Moleküle zu denen des Wassers kleiner sein als die der Moleküle des Wassers untereinander, negative  $\Delta K$ -Werte. Mit wachsender Konzentration wächst dann die Anziehung der gelösten Moleküle zum Wasser, die  $\Delta K$ -Werte gehen durch ein Minimum. Auch wenn dieses Minimum fehlt, so erhöhen doch die ersten Zusätze den inneren Druck viel weniger als die folgenden.

*Göttingen, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Juni 1928.

## Die Rekristallisation von gegossenem, noch nicht weiter behandeltem Stahl nach Warmverformung.

Von W. HEIKE und F. WESTERHOLT.

Mit 2 Figuren im Text und 2 Tafeln.

Gegossener Stahl hat eine Gefügeanordnung, die der WIDMANN-STÄTTEN'schen Struktur des Meteoreisens ähnlich ist. Es ist eine Balken- und keine Kornstruktur. Das Eigentümliche daran tritt besonders hervor, wenn der C-Gehalt nicht zu hoch, einen Wert von etwa 0,5% nicht übersteigt. Ein Eisen mit diesem Gefüge zeigt auf dem Bruche stets ein sehr grobes Korn. In seinen mechanischen Eigenschaften läßt es besonders hinsichtlich seiner Zähigkeit zu wünschen übrig. Aus diesem Grunde muß die WIDMANN-STÄTTEN'sche Struktur zerstört werden. Dies geschieht:

1. Durch Glühungen. Das schon seit langem geübte Glühen von Stahlformgußstücken hat auch den Übergang der Balken- in eine Kornstruktur zur Folge. Wie Untersuchungen von OBERHOFFER<sup>1)</sup> ergeben haben, liegt die günstigste Glühtemperatur, bei der sich das kleinste Korn bildet, etwa 30° oberhalb der GOS-Linie. Er führt dabei ausdrücklich an, daß nur das Bruchkorn und nicht die mikroskopische Schliffuntersuchung als maßgebendes Merkmal für den Erfolg des Glühens herangezogen werden könne.

2. Durch Vergüten.

3. Durch mechanische Verarbeitung wie Schmieden, Walzen, Pressen. Die Wirkung dieser Verarbeitungsverfahren ist ebenfalls schon lange bekannt, weil so verarbeiteter Stahl, wenn er nicht überhitzt wird, ein reines Korngefüge zeigt. Näheres über die Entstehung des Korngefüges aus der Gußstruktur weiß man noch nicht. Anzunehmen war, daß es sich dabei um einen Rekristallisationsvorgang handele, und die Untersuchungen von M. LORENZ<sup>2)</sup> im hiesigen Metallographischen Institut schienen das auch zu bestätigen. Diese befassen sich im Hauptteile mit Versuchen zur Ermittlung

<sup>1)</sup> OBERHOFFER, *Stahl und Eisen* 35 (1915), 93.

<sup>2)</sup> Doktordissertation M. LORENZ Freiberg i. S. 1925.

der Arbeit, die für die Verformung von ungeglühtem Stahlguß bei höheren Temperaturen erforderlich ist. LORENZ schenkt auch der Veränderung des Gefüges seine Aufmerksamkeit und stellt dabei fest, daß wahrscheinlich das Verschwinden der WIDMANN-STÄTTEN'schen Struktur einem Rekristallisationsvorgange zuzuschreiben ist, daß aber die sogenannten Schwellenwerte, auf die damals HANEMANN und LUCKE<sup>1)</sup> aufmerksam gemacht hatten, erheblich größer waren als die von diesen Forschern gefundenen. So ergaben sie sich nach LORENZ bei 830° zu etwa 20% Höhenabnahme beim Stauchen, bei 750° zu etwa 55%, während HANEMANN und LUCKE sie zu 6 und 7% fanden. Die Arbeitsweise der genannten Autoren war stark verschieden: bei HANEMANN eine Stauchung durch Fallbär mit nachfolgendem 5 Minuten langem Glühen, bei LORENZ eine Stauchung durch eine langsam und stetig wirkende Kraft der Presse ohne nachfolgendes Glühen. Außerdem war das Ausgangsgefüge verschieden. Zur weiteren Klärung dieser Sache wurden die folgenden Untersuchungen gemacht.

#### Eigene Versuche.

Die soeben erwähnten Unterschiede in den von zwei verschiedenen Seiten ermittelten Schwellenwerten ließen vermuten, daß es bei den LORENZ'schen Versuchen an Zeit gemangelt habe, um die Rekristallisation voll in Erscheinung treten zu lassen. Wir haben deshalb die Proben nach einer Stauchung in der Presse einem einstündigen Nachglühen unterzogen. Zu bedenken ist allerdings, daß das Glühen auf ein Eisen mit dem WIDMANN-STÄTTEN'schen Gefüge einen tiefer greifenden Einfluß ausübt als auf ein Eisen mit einem Korngefüge, selbst wenn in beiden auf Grund der Verformung gleiche Spannungen vorhanden sind. In bezug auf Glühungen bei 900° und höheren Temperaturen äußert sich LORENZ dahin, daß bei der Verarbeitung von ungeglühtem Stahlguß geringer Härte oberhalb der Umwandlungstemperatur der bloßen Glühwirkung als Folge der Erhitzung des Werkstoffes eine größere Bedeutung zukommt, als man vielleicht annehmen sollte. In tiefen Temperaturen dürfte der Einfluß des Glühens weniger hervortreten als in hohen. Indessen zeigen einige unserer Proben, die vor dem Pressen 3 Stunden bei etwa 780° geglüht waren (Nr. 26, 29, 30, 60), daß die Gefügeumbildung nach dem Pressen weiter vorgeschritten war als bei anderen Proben.

<sup>1)</sup> HANEMANN und LUCKE, *Stahl und Eisen* 45 (1925), 1117.

Die Mehrzahl unserer Versuche ist nun mit einem auf das Pressen folgenden einstündigen Glühen durchgeführt worden; wir haben uns aber durch eine ausreichende Zahl von Versuchen überzeugt, welchen Einfluß das Pressen ohne längeres nachfolgendes Glühen und welchen das bloße Erhitzen auf Versuchstemperatur, das etwa eine Stunde in Anspruch nahm, ohne mechanische Verarbeitung ausübt.

Zur Beurteilung der erfolgten Rekristallisation haben wir zunächst die Beobachtung einer angeschliffenen und geätzten Fläche herangezogen. Das Ätzen erfolgte mit zwei Lösungen, zuerst mit einer Ammoniumpersulfat- und hinterher mit einer 10%igen Eisenchloridlösung ohne Säurezusatz, ein Ätzverfahren, das sich seit langem bei uns zum Nachweise der dislocierten Reflexion bewährt hat.

Zur Stauchung der Proben wurde eine Materialprüfmaschine benutzt, deren Abmessungen sich die Größe der von uns benutzten Proben anzupassen hatte. Diese waren Vollzylinder von 20 mm Höhe und 20 mm Durchmesser. Sie wurden erhitzt in einem elektrischen Ofen, in dem durch eine besondere Zuführungsöffnung das Thermoelement bequem eingeschoben werden konnte. Die Lötstelle desselben lag an der Probe. Die Kraft der Maschine wurde durch zwei Druckstücke aus chromhaltigem, graphitarmem Gußeisen übertragen, die mit der Probe im Ofen erhitzt wurden, bei dem Drücken aber ihre Form beibehielten. Die Erhitzung auf Versuchstemperatur dauerte etwa 1 Stunde, das Pressen war in kurzer Zeit (1 Minute) durchgeführt; dann verblieb der Ofen mit Probe und Druckstücken noch 1 Stunde auf Versuchstemperatur. Die gedrückten Proben wurden in der Stauchrichtung durchschnitten und die Mitte zur Beurteilung herangezogen.

Die Zusammensetzung des Materials war:

0,28% C, 0,60% Mn, 0,27% Si, 0,026% P, 0,020% S.

Die Haltepunkte sind im hiesigen Eisenhüttenmännischen Institut mit dem uns freundlichst zur Verfügung gestellten STÄBLEIN'schen Dilatometer ermittelt worden, und zwar:

$A_{c_3} = 807,5^\circ$ ,  $A_{r_3} = 758^\circ$ ,  $A_{c_1} = 739^\circ$  und  $A_{r_1} = 709^\circ$ .

Die Ergebnisse unserer Untersuchung sind in Tabelle 1 zusammengestellt und in der Fig. 1 zeichnerisch wiedergegeben. Der Stauchgrad ist aus der Höhenabnahme ermittelt  $\left( \frac{h_1 - h_2}{h_1} \cdot 100 \right)$ .

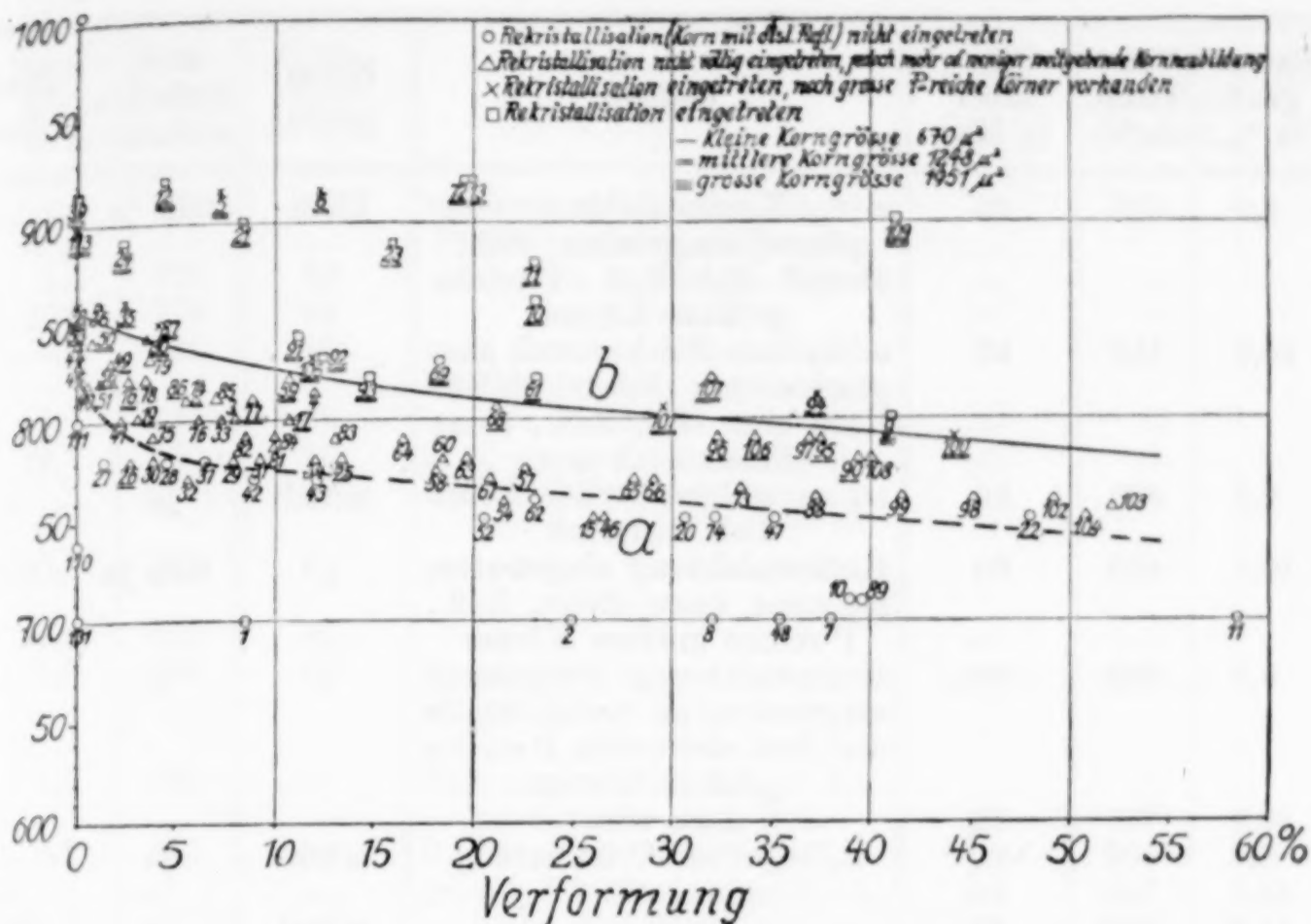


Fig. 1. Nach mikroskopischem Befunde.

Tabelle 1.

Lfd. Nr.	Stauch-grad in %	Vers.-Temp. in °C	Glüh-dauer in Min.	Gefüge	Korn-größe	Disl. Reflexion vorhanden.	Bruch-korn
1	8,5	700	30	n. r. <sup>1)</sup> WIDMANN-ST. Struktur noch vorhanden, jedoch Balkenunterteilg. eben im Entstehen	—	—	—
2	25,0	700	30	n. r., wie 1	—	—	—
3	8,0	800	nicht geglüht	Kornneubildung eingetreten, keine disl. Refl., gute Verteilung des Perlites	—	nein	—
4	12,3	815	„	Kornneubildung eingetreten, keine disl. Refl., P-reiche größere Körner, n. r.	—	nein	—
5	7,3	915	„	r. <sup>2)</sup> , wenig P reiche Körner	groß	ja	fein
6	12,3	915	„	wie 5	mittel	ja	—
7	38,0	700	„	n. r., wie 1	—	—	—
8	32,0	700	60	n. r.	—	—	—
9	41,0	800	nicht geglüht	r.	groß	ja	—
10	39,3	710	„	n. r.	—	—	—
11	58,5	700	60	n. r.	—	—	—
12	4,4	920	60	r.	groß	ja	fein
13	20,0	920	60	r., regellos orientiert	mittel	ja	fein

<sup>1)</sup> Nicht rekristallisiert (n. r.) soll bedeuten: Kein gewöhl. Korngefüge mit dislocierter Reflexion.

<sup>2)</sup> Rekristallisiert (r.).

Lfd. Nr.	Stauch-grad in %	Vers.-Temp. in °C	Glüh-dauer in Min.	Gefüge	Korn-größe	Disl. Reflexion vorhanden.	Bruch-korn	Lfd. Nr.
14	5,9	810	60	n. r., Kornneubildung weitgehend eingetreten, nicht überall disl. Refl., P-reiche größere Körner	klein	teils ja	—	41
15	25,8	750	60	n. r., aus Mischkristall ausgeschiedener Ferrit kleines Korn ohne disl. Refl., sonst Ferrit noch n. r.	—	—	—	42 43 44
16	2,5	820	60	r., an einigen Stellen keine disl. Reflexion	mittel	ja	—	45 46
17	10,8	800	60	Kornneubildung eingetreten, meistens keine disloz. Refl., P-reiche größere Körner	„	teils ja	—	47
19	3,0	800	60	Kornneubildung weitgehend eingetreten, an manch. Stelle disl. Refl. vorhanden, P-reiche größere Körner	„	„	—	48 49
20	30,6	750	60	n. r., wie 1	—	—	—	50
21	8,4	900	60	r., regellose Orientierung	mittel	ja	—	51
22	48,1	750	60	n. r., wie 1	—	—	—	52
23	15,9	890	60	r.	mittel	ja	sehr fein	53
24	2,3	890	5 Stdn.	r. undeutlich, ob vollkommen regellose Orientierung	„	„	fein	54
25	13,4	780	60	wie 15	—	—	—	55
26	2,6	780	3 Stdn. vorher, 30 Min. nachher	Kornneubildung eingetreten, an vielen Stellen keine disl. Refl., P-reiche größ. Körner	sehr klein	—	—	56
27	1,3	780	60	n. r., bessere Verteilung des Perlits u. Balkenunterteilung beginnt eben	—	—	—	57
28	4,5	780	60	n. r., wie 1	—	—	—	58
29	7,9	780	3 Stdn. vorher, 60 Min. nachher	Weitgehende Kornneubildg. und Verteilung eingetreten, oft disl. Refl.	—	teils ja	—	59
30	3,8	780	„	wie 15	—	„	—	60
31	9,3	780	60	wie 15	—	—	—	61
32	5,6	770	60	wie 15	—	—	—	62
33	7,5	800	60	Verteilung eingetreten, meist keine disl. Refl., P-reiche größere Körner	—	teils ja	—	63
34	11,7	780	60	wie 33	—	„	—	64
35	2,4	860	60	r., disl. Refl. ungenügend, P-reiche Körner	klein	ja	grob	65
36	1,0	860	60	Kornneubildung eingetreten, keine regellose Orientierung, oft keine disl. Refl., P-reiche größere Körner	—	teils ja	sehr grob	66 67 68
37	6,5	780	60	n. r., wie 1	—	—	—	69
38	0,0	860	60	r., wenig P-reiche größere Körner	mittel	ja	grob	70
39	0,0	915	60	r.	groß	„	—	
40	0,5	820	60	n. r., Perlit teils schon gut verteilt	—	—	—	

Lfd. Nr.	Stauch-grad in %	Vers.-Temp. in °C	Glüh-dauer in Min.	Gefüge	Korn-größe	Disl. Reflexion vorhand.	Bruch-korn
41	2,1	800	60	n. r., nur an manchen Stellen Perlitverteilung eingetreten	—	—	—
42	9,0	770	60	n. r., wie 1	—	—	—
43	12,1	770	60	n. r., wie 1	—	—	—
44	0,0	840	60	n. r., nur an einigen Stellen ist Perlit schon gut verteilt	—	—	—
45	0,0	830	60	wie 44	—	—	—
46	26,7	750	60	n. r., bessere Verteilung des Perlits, Balkenunterteilg. beginnt	—	—	—
47	35,0	750	60	n. r., wie 1, P-reiche größere Körner	—	—	—
48	35,4	700	60	n. r.	—	—	—
49	1,5	830	60	Kornneubildung eingetreten, Körner einer Gruppe keine disl. Refl.	mittel	teils ja	—
50	0,5	840	60	Fast ganz r. mit nicht voll genügender disl. Refl.	„	„	—
51	0,9	820	60	Perlit zeigt vielerorts Verteilung, Ferrit zeigt dort Korn, keine disl. Refl., n. r.	—	—	—
52	20,5	750	60	n. r., wie 1	—	—	—
53	0,0	850	60	r., wenig P-reiche größere Körner, an wenigen Stellen keine disl. Refl.	klein	—	—
54	21,4	760	60	n. r., geringe Mengen in Lösung gegangen	—	—	—
55	22,3	775	60	wie 15	—	—	—
56	2,0	820	60	n. r., Verteilung des Perlits bereits eingetreten, deutlich disl. Refl. kaum bemerkbar	mittel	—	—
57	22,1	775	60	wie 15	—	—	—
58	18,0	775	60	wie 15	—	—	—
59	10,6	820	60	Perlit gut verteilt, Kornneubildung eingetreten, disl. Refl. kaum vorhanden	mittel	—	—
60	18,4	780	5 Stdn. vorher, 60 Min. nachher	wie 15	klein	—	—
61	23,0	820	—	r.	mittel	ja	grob
62	23,2	760	—	n. r., wie 1	—	—	„
63	19,5	780	—	wie 15	—	—	„
64	16,4	790	—	n. r., Perlit verteilt, Kornneubildung vielfach eingetreten, keine disl. Refl.	—	—	„
65	28,2	770	—	wie 15	—	—	„
66	29,0	770	—	wie 15	—	—	„
67	20,7	770	—	wie 15	—	—	„
68	21,0	805	—	Zumeist r., disl. Refl. an vielen Stellen, P-reiche größere Körner	klein	teils ja	—
69	18,4	830	—	r., disl. Refl. etwas zurückbleibend	mittel	ja	ziemlich grob
70	22,8	860	—	r.	„	„	fein

Lfd. Nr.	Stauch-grad in %	Vers.-Temp. in °C	Glüh-dauer in Min.	Gefüge	Korn-größe	Disl. Reflexion vorhand.	Bruch-korn	Lfd. Nr.
71	23,3	880	60	r., regellose Orientierung	mittel	ja	—	106
72	19,9	920	60	r.	"	"	fein	107
73	33,4	765	60	wie 15	—	—	—	108
74	32,1	750	60	n. r., wie 1	—	—	sehr grob	109
75	3,7	790	60	n. r., bessere Verteilung des Perlits, teilw. Balkenunterteilung	—	—	—	110
76	6,2	800	60	wie 15	—	—	—	111
77	8,8	810	60	nicht vollkommen r., bessere Verteilung des Perlits eingetreten, P-reiche Körner	klein	—	—	112
78	3,3	820	60	wie 77	—	—	—	113
79	3,6	830	60	Kornneubildung eingetreten, keine disl. Refl., P-reiche Körner	—	—	—	114
80	3,3	840	60	nahezu r.	mittel	teils ja	—	115
81	9,6	785	60	wie 15	—	—	—	116
82	8,4	790	60	wie 15	—	—	—	117
83	12,9	790	60	wie 15	—	—	—	118
84	9,8	790	60	wie 15	—	—	grob	119
85	6,8	810	60	nicht vollständig r.	—	—	—	120
86	5,4	810	60	Verteilung eingetreten, noch keine disl. Refl.	klein	—	—	121
87	4,0	850	60	r., P-reiche größere Körner	mittel	ja	mittel bis grob	122
88	37,0	760	60	wie 15	—	—	—	123
89	39,2	710	60	n. r.	—	—	—	124
90	39,2	780	12 Std.	Verteilung eingetreten, keine disl. Refl., Kornneubildung ist eingetreten, n. r.	sehr klein	ja	grob	125
91	11,0	840	60	r., disl. Refl. noch nicht ganz vollkommen	mittel	"	"	126
92	12,3	830	60	r., nur an wenigen Stellen, die hell erscheinen, nicht	"	"	"	127
93	14,6	820	60	nahezu r., manche Stellen noch Gruppen vieler gleichgefärbter Körner	"	"	"	128
94	37,0	810	60	r., wenig P-reiche Körner	"	"	"	129
95	37,5	790	60	noch nicht ganz r., vielfach disl. Refl., gute Verteilung des Perlits	klein	teils ja	"	130
96	31,9	790	60	wie 15	"	"	—	131
97	37,4	790	60	wie 15	—	"	—	132
98	44,8	790	60	wie 15	—	—	—	133
99	41,4	790	60	wie 15	—	—	—	134
100	44,0	790	60	r., noch P-reiche größere Körner	klein bis mittel	ja	grob	135
101	29,9	805	60	r., noch P-reiche größere Körner	"	"	"	136
102	49,0	760	60	wie 15	—	—	—	137
103	52,1	755	60	wie 15	—	—	—	138
104	50,7	750	60	wie 15	—	—	—	139
105	12,0	830	5	r., nur an sehr wenigen Stellen keine disl. Refl., P-reiche Körner	mittel	ja	grob	140

Id. Nr.	Stauch-grad in %	Vers.-Temp. in °C	Glüh-dauer in Min.	Gefüge	Korn-größe	Disl. Reflexion vorhanden.	Bruch-korn
106	34,0	790	60	wie 15	klein	etwas ja	—
107	31,8	820	60	Rekrist. fast vollständig eingetreten, noch nicht überall disl. Refl., P-reiche große Körner	mittel	meist ja	grob
108	40,0	780	60	wie 15, P-reiche große K.	—	—	—
109	41,0	900	60	r., Perlit Zeile	mittelgroß	ja	sehr fein
110	—	nur erhitzt auf 740	—	wie Ausgangsmaterial	—	nein	—
111	—	desgl. 800	—	wie 110, jedoch Balken- unterteilung	—	„	—
112	—	„ 840	—	Perlit an vielen Stellen besser verteilt	—	„	—
113	—	„ 900	—	P-reiche große Körner	mittel	ja	—
114	—	nur 1/2 Std. erh. b. 910	30	—	—	—	fein
116	—	desgl. 900	30	—	—	—	f.bis mittel
117	—	„ 860	30	—	—	—	grob
118	2,0	900	30	—	—	—	f.bis mittel
119	4,5	900	30	—	—	—	„
120	4,8	860	30	—	—	—	mittel
121	2,7	860	30	—	—	—	f.bis mittel
122	5,8	870	30	—	—	—	mittel
123	12,8	870	30	—	—	—	„
124	—	nur 1/2 Std. erh. b. 870	—	—	—	—	mittel
125	—	desgl. 870	—	—	—	—	„
126	5,2	855	30	—	—	—	grob
127	11,0	865	30	—	—	—	fein
128	37,0	865	30	—	—	—	„
129	31,0	865	30	—	—	—	„
130	40,5	825	30	—	—	—	grob
131	0,0	700	30	wie Ausgangsmaterial	—	—	—

Die Umbildung des Gefüges geht nun hier in ganz anderer Weise vor sich als bei einem Eisen mit Korngefüge und regelloser Orientierung. Aus dem Balkengefüge (Fig. 2, Taf. 1) entsteht nicht sofort wie in diesem Falle ein regellos orientiertes Korn, sondern die Balken erfahren zunächst eine Unterteilung in Körner, die nichts von einer dislozierten Reflexion erkennen lassen. Die Kornunterteilung beginnt schon beim Pressen in einer Temperatur von 700° (Fig. 3, Taf. 1). Jedoch sind gerade unter den bei dieser Temperatur am stärksten verformten Proben solche, die noch nichts davon erkennen lassen. Umgekehrt zeigen wieder von den bei höherer Temperatur (800°) verarbeiteten Proben die geringer ge-

stauchten (bis etwa 15 %) kaum etwas von der Unterteilung, während sie bei stärker verformten zu beobachten ist.

Eine besondere Beachtung verdient der Ferrit, soweit er zwischen dem  $A_1$ - und  $A_3$ -Punkte in Lösung gegangen ist. Seine Lagerung ist nicht eine einheitliche, wie man erkennt an Proben, die nahe an der Kurve *a* liegen. An phosphorarmen Stellen, die nach der Ätzung mit Ammoniumpersulfat und Eisenchlorid hell bleiben, ist auch der fragliche Ferrit hell und zeigt keine Spur von dislocierter Reflexion. An Stellen, die etwas reicher an Phosphor sind, kommt eine verschiedene Kornfärbung wohl zum Vorschein. Aber auch dabei gibt es Abstufungen, so daß an manchen Stellen noch viele Körner der einen und der anderen Art gleichgerichtet und zu großen Gruppen vereinigt sind, an manchen Stellen aber diese Gruppen an Größe und Zahl der Körner verlieren. Solche Beobachtungen lassen sich an ein und demselben Stück machen.

Wir glauben nun den Schluß ziehen zu dürfen, daß hier ein ähnlicher Fall vorliegt, wie er von GLOCKER und WIDMANN<sup>1)</sup> geschildert wird. Die Art und Weise, wie Metalle rekristallisieren, kann nach diesen Autoren folgende sein:

a) Bei der Kornneubildung tritt sofort die regellose Orientierung auf (Al).

b) Nach der Rekristallisation sind die Kristalliten parallel gerichtet (gerichtete Rekristallisationslage), und es bleibt diese Gleichrichtung bis zum Schmelzpunkte erhalten. (Cu mit geeigneter Vorbehandlung.)

c) Wie b), aber die gerichtete Rekristallisationslage geht mit steigender Temperatur in die regellose Orientierung über (Ag).

Ein dem Falle c) ähnliches Bild bietet uns der Übergang der WIDMANN-STÄTTEN'schen in die reine Kornstruktur. Um ein einwandfreies und klares Urteil darüber zu gewinnen, dürfte es aber nötig sein, zur Untersuchung Legierungen zu benutzen, die vollkommen phosphorfrei sind.

Während bei den GLOCKER'schen Versuchen in der gerichteten Rekristallisationslage die Orientierung der Kristalliten eine andere ist als in der gerichteten Walzlage, tritt bei Unterteilung der Balken ein Wechsel in der Orientierung nicht hervor. Ob das damit zusammenhängt, daß bei unseren Untersuchungen im Gegensatz zu denen GLOCKER's die Verformung in einer höheren Temperatur vor-

<sup>1)</sup> GLOCKER und WIDMANN, *Z. Metallkunde* 19 (1927), 41.

genommen wurde oder daran, daß die Verformung überhaupt einen nicht so großen Einfluß auf die Umbildung des Gefüges hat, muß vorläufig dahingestellt bleiben.

Die wesentlichste Veränderung im Gefüge geht zwischen den beiden Kurven *a* und *b* vor sich. Die untere Kurve *a* soll allerdings das Gebiet nach unten nur annähernd begrenzen, während die obere nach unserem Erachten ziemlich sorgfältig ermittelt war, und zwar so, daß bei allen darüber liegenden Proben die Umwandlung des Balken- in das Korngefüge ganz oder doch in der Hauptsache beendet war.

Das Typische in dem Gefüge, wie es in den verschiedenen Temperaturgebieten erhalten wird, findet sich in den Fig. 3—7, Taf. 1 und 2.

Eine vollkommene regellose Orientierung war allerdings noch nicht festzustellen bei Proben mit Lage kurz über der Kurve *b*. Vielmehr waren noch Gruppen mehr oder weniger zahlreicher gleichgerichteter Körner in dem Schliffe zu beobachten (Fig. 6, Taf. 1). Indessen war das Bild, das eine solche Legierung bot, nicht immer ein vollkommen einheitliches. Bei einigen Proben war die Gefügeumbildung weiter vorgeschritten, so daß man aus dem Schliffbilde auf eine völlig regellose Orientierung der Kristalliten hätte schließen können. Die Beurteilung dieses Zustandes ist aber nicht ganz leicht. Zur Kontrolle unserer Gefügebeobachtungen wurden Bruchproben ausgeführt. Sie lehrten uns, daß das Bruchkorn solcher Proben, deren Behandlung durch einen Punkt kurz oberhalb der Kurve *b* gekennzeichnet ist, durchweg erheblich größer war als der bei etwa 900° behandelten. Die Verschiedenartigkeit des Bruchkornes zeigt uns also, daß die Kornverfeinerung in den dicht über der Kurve *b* liegenden Proben noch nicht den Grad erreicht hatte wie in den bei höherer Temperatur gepreßten Proben. Die Erkennung des günstigsten Zustandes aus dem Schliffbilde ist aber mit Sicherheit kaum möglich. Womit wir dasselbe hinsichtlich der Warmverformung finden, was OBERHOFFER<sup>1)</sup> über die Kornbeobachtung bei der günstigsten Glüh Temperatur gesagt hat.

Die Zusammensetzung eines Eisens ist infolge der Mischkristallseigerungen nicht ganz gleichmäßig, insbesondere nicht in bezug auf Phosphor; obwohl der durchschnittliche Phosphorgehalt nicht hoch ist, waren phosphorreiche Stellen in starker Ausprägung bei der entsprechenden Ätzung zu erkennen. Diese blieben in der Gefüge-

<sup>1)</sup> OBERHOFFER, l. c.

umbildung hinter den phosphorarmen Stellen wesentlich zurück. So konnte man in Proben mit Lage kurz oberhalb der Kurve *b* noch große phosphorreiche Körner ohne dislocierte Reflexion beobachten, ja sogar solche, die bei 900° behandelt waren, zeigten in einzelnen Fällen noch derartige Stellen.

Die Korngröße ist bei Beginn der Neubildung, wie schon erwähnt, recht gering und nimmt mit steigender Temperatur zu. Indessen ist nach dem Schliffbilde zwischen den bei höheren Temperaturen und den bei tieferen Temperaturen, aber oberhalb der Kurve *b* gepreßten Stücken hinsichtlich der Korngröße ein wesentlicher Unterschied nicht zu finden. Wir haben die Körner nach Schätzung hinsichtlich der Korngröße im Schliffe in drei Gruppen geordnet und führen einen Vertreter jeder Gruppe in den Figg. 8, 9 und 10, Taf. 2, vor. In Fig. 1 sind diese drei Gruppen durch eine entsprechende Anzahl von Strichen gekennzeichnet. Vorherrschend ist nach dem Übergang zur regellosen Orientierung eine mittlere Korngröße von etwa  $1200 \mu^2$ . Nur einzelne bei 900° mit geringer Verformung gepreßte Stücke haben eine Korngröße von rund  $2000 \mu^2$ . Nach diesen letzteren zu urteilen, könnte es so scheinen, als ob der Verarbeitungsgrad einen kleinen Einfluß auf die Korngröße ausübte. Jedoch ist eine feinere Abstufung, wie man sie sonst nach dem Grade der Verformung beobachtet, hier nicht zu finden. Auch die bei tieferer Temperatur oberhalb der Kurve *b* gepreßten Zylinder zeigen, daß bei allen Verformungsgraden das Korn ungefähr die gleiche Größe hat.

Um sicher zu gehen, haben wir unsere Untersuchung noch durch Beobachtung des Bruchkornes ergänzt. Zur Gewinnung des Bruchkornes wurde von bereits geteilten Proben eine Scheibe so abgeschnitten, daß wir das Bruchkorn von in der Mitte der Probe liegenden Teilen erhielten. Überdies wurden noch neue Proben hergestellt, aus deren mittlerem Teil eine kleine Scheibe herausgeschnitten und nach Einkerbung gebrochen wurde (Nr. 114—130).

Die bildliche Übersicht in Fig. 11 enthält die Ergebnisse unserer Prüfung. Durch die Bezeichnung des Kornes mit fein, mittel oder grob, wollen wir zum Ausdruck bringen, wie die Größe des Kornes bei einem Vergleich der Proben untereinander zu beurteilen ist.

Im allgemeinen ist in Temperaturen unter 860° ein Einfluß des Verformungsgrades nicht zu erkennen. Selbst Proben mit stärkster Verformung zeigen noch ein ziemlich grobes Bruchkorn.

Bei 860° wird das Korn feiner, und es ist nun auch deutlich ein wenn auch nicht großer Einfluß des Verformungsgrades festzustellen: Die geringer verformten Proben bis zu 10% haben ein etwas gröberes Korn als die stärker verformten.

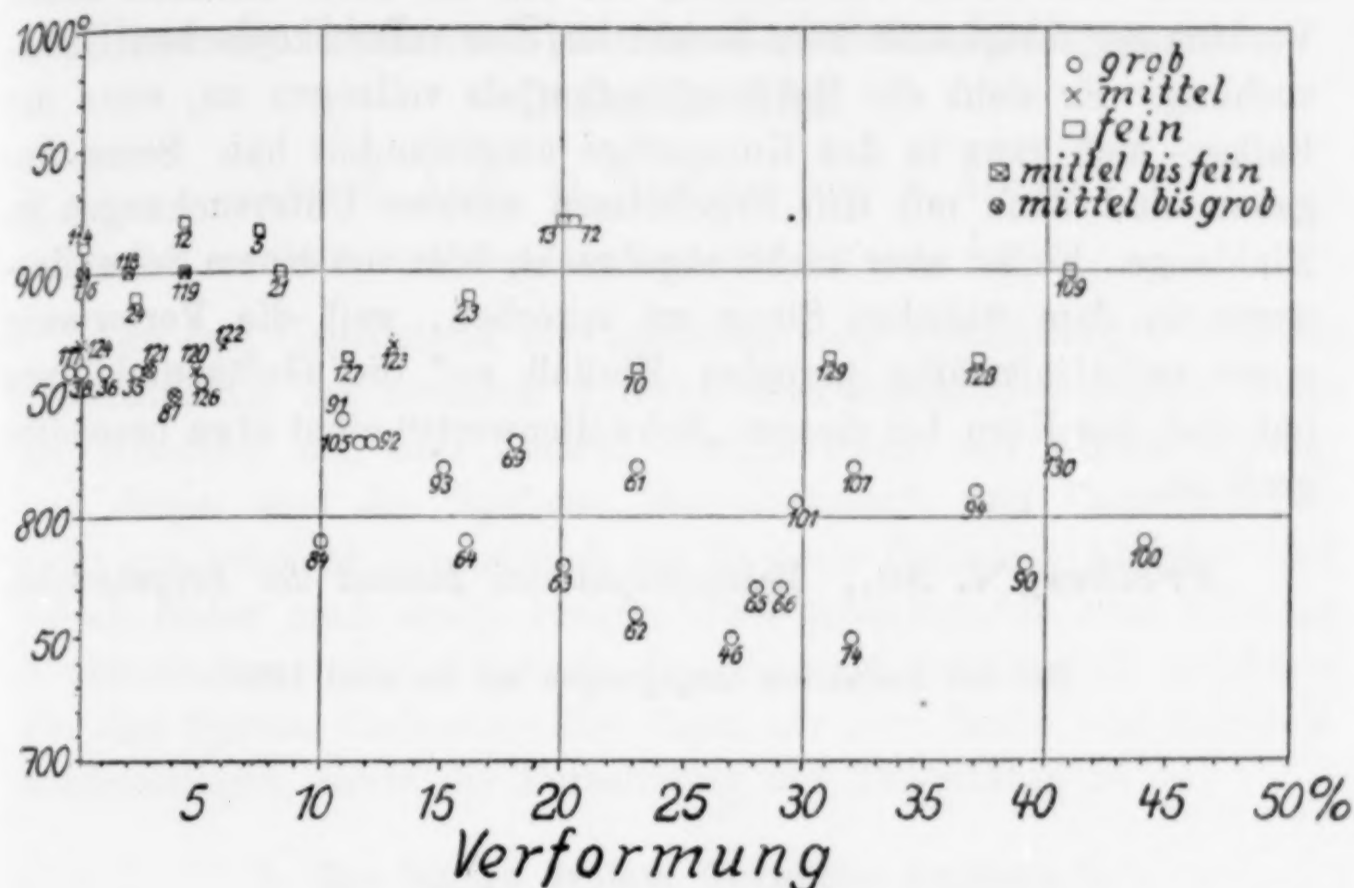


Fig. 11. Nach Bruchkorn.

Unsere Untersuchungen zeigen also, daß abgesehen von der Unterteilung, die der Ferrit mit mehr oder weniger großer Regelmäßigkeit zeigt, dieser nicht im Mischkristall gelöste Ferrit bis zu Temperaturen von 800° eine regellose Orientierung durch die Verarbeitung nicht bekommt. Das Korn im Schliffbilde zeigt nach dem Übergange der Balken- in die Kornstruktur nur geringe Unterschiede in der Größe, ob die Verformung nun groß oder klein war. Auch die Höhe der Temperatur übt gar keinen deutlichen Einfluß aus. Das allgemeine Rekristallisationsgesetz, wonach die Korngröße abhängig ist von der Temperatur und dem Verformungsgrade, hat hier also nur eine beschränkte Gültigkeit. Daraus scheint abgeleitet werden zu können, daß bei der Umbildung des Gefüges die Verformung nur einen geringen Einfluß ausübt. Das wird auch bestätigt durch vergleichende Untersuchungen, bei denen ein Pressen nicht stattfand. Proben, die, ohne verformt zu sein, eine halbe Stunde geglüht waren, und selbst solche, die nur auf Versuchstemperatur gebracht waren, zeigten keinen wesentlichen Unterschied im mikro-

skopischen Bilde gegenüber den gepreßten Proben. Der einzige Unterschied besteht darin, daß infolge der Verformung die Unterteilung der Balken früher beginnt.

Wir müssen nun noch kurz auf den Schwellenwert zu sprechen kommen. Das Urteil von LORENZ, der ihn bei einer ziemlich hohen Verformung festgestellt hat, beruht auf der mikroskopischen Untersuchung. Er sieht die Rekristallisation als vollzogen an, wenn das Balken- sich ganz in das Korngefüge umgewandelt hat. Seine Angaben sind dann mit den Ergebnissen unserer Untersuchungen im Einklange. Es ist aber nicht angebracht, hier von einem Schwellenwerte in dem üblichen Sinne zu sprechen, weil die Verformung einen verhältnismäßig geringen Einfluß auf die Gefügeumbildung hat und das Korn bei diesem „Schwellenwerte“ nicht etwa besonders groß ist.

*Freiberg i. Sa., Metallographisches Institut der Bergakademie.*

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Juni 1928.

---

## Über die binären Systeme Cadmium—Antimon und Cadmium—Blei.

Von E. ABEL, O. REDLICH und J. ADLER.

Mit 11 Figuren im Text und auf einer Tafel.

Die den Gegenstand der nachfolgenden Abhandlung<sup>1)</sup> bildende Untersuchung des ternären Systems Blei—Antimon—Cadmium hatte die Kenntnis der drei binären Grenzsysteine zur Voraussetzung; von diesen sind die Systeme Blei—Antimon<sup>2)</sup> und Cadmium—Blei recht gut bekannt, hinsichtlich des Systems Cadmium—Antimon sind jedoch bisher noch einige Fragen offen geblieben, die eine teilweise Neubearbeitung und klärende Besprechung erforderlich machten. Für das System Cadmium—Blei fügen wir eine Reihe von Kontrollbestimmungen, sowie die Berechnung der Aktivitäten an.

### 1. Das binäre System Cadmium—Antimon.<sup>3)</sup>

Zu diesem System lag wohl ein zutreffendes und im wesentlichen hinreichendes Zahlenmaterial vor. Unsere Messungen (vgl. Tab. 1, Figg. 1, 2; am unteren Rand der Figuren sind die Nummern der Legierungen angegeben; Abszisse in Atomprozenten) stimmen mit jenen von TREITSCHKE und von KURNAKOW und KONSTANTINOW

<sup>1)</sup> E. ABEL, O. REDLICH und J. ADLER, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **174** (1928), 269.

<sup>2)</sup> Literaturangaben vgl. E. ABEL und O. REDLICH, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **161** (1927), 221.

<sup>3)</sup> Thermische Untersuchungen: W. TREITSCHKE, *Z. anorg. Chem.* **50** (1906), 217; N. S. KURNAKOW und N. S. KONSTANTINOW, *ebenda* **58** (1908), 12; *J. Russ. phys.-chem. Ges.* **37** (1905), 580. Leitfähigkeit: A. EUCKEN und G. GEHLHOFF, *Verh. Phys. Ges.* **14** (1912), 173. EMK.: R. KREMAN und J. GMACHL-PAMMER, *Z. Metallk.* **12** (1920), 241. Dichte: E. MAEY, *Z. phys. Chem.* **50** (1905), 202. Bildungswärme und Dichte: W. BILTZ und HAASE, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **129** (1923), 155. Thermische Ausdehnung: THWING, *Phys. Rev.* **19** (1904), 299. Thermokraft: W. BRONIEWSKI, *Rev. Mét.* **7** (1910), 358; A. W. SMITH, *Phys. Rev.* **32** (1911), 187; F. FISCHER und PFLEIDERER, *Abh. zur Kenntnis der Kohle* **4** (1920), 440. Permeabilität: K. HONDA und H. ENDO, *J. Inst. Met.* **37** (1927), 29. Zusammenfassende Diskussion und weitere Literaturangaben: W. GÜRTLER, *Handbuch der Metallographie I/1*, S. 785, Berlin 1912; GMELIN's *Handbuch*, Band Cadmium, S. 161, Leipzig 1925.

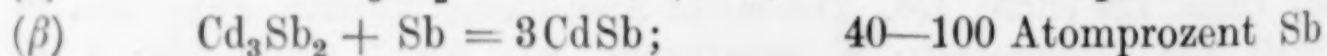
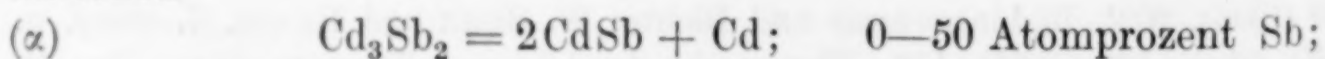
sehr befriedigend überein. Die Ergebnisse erschienen uns jedoch noch einer Klärung bedürftig, wiewohl die kritische Besprechung der genannten Untersuchungen durch GÜRTLER bereits viel Licht in diese recht undurchsichtigen Verhältnisse gebracht hatte.

Tabelle 1.

System Cd-Sb.

Leg. Nr.	Gew.-Proz.		At.-Proz.		Temperaturen <sup>1)</sup>								Anm.
	Cd	Sb	Cd	Sb	stabil					labil			
					a	b	q	r	s	x	y	z	
1	48,4	51,6	50,3	49,7			291			407			Figg. 5, 6
3	48,4	51,6	50,3	49,7	453								
4	58,4	41,6	60,3	39,7	448	294							
5	74,0	26,0	75,5	24,5	364	292							
6	74,0	26,0	75,5	24,5	364	292							
7	85,0	15,0	86,0	14,0	354	291							
8	58,4	41,6	60,3	39,7		302				424		309	
10	58,4	41,6	60,3	39,7	443					418	289	258	
11	48,4	51,6	50,3	49,7						410	404	313	
12	92,5	7,5	93,0	7,0	296	291							
13	95,0	5,0	95,3	4,7	303	287							
14	95,0	5,0	95,3	4,7	302	285							
15	48,4	51,6	50,3	49,7	455								
16	62,4	37,6	64,2	35,8	421	294				406	291	268	
17	93,2	6,8	93,5	6,5	295	291							
18	72,4	27,6	74,1	25,9	384	293		291	285				
19	80,0	20,0	81,3	18,7	340	291							
20	70,0	30,0	71,7	28,3	387	292							
21	58,0	42,0	59,9	40,1	443	293							
52 a	19,0	81,0	20,2	79,8	554						405	250—350	
52 b	38,4	61,6	40,3	59,7	453	541					401	300—360	
71	45,3	54,7	47,3	52,7	456			294					
72	52,0	48,0	54,0	46,0	453	294				419	404		

Das System Cadmium-Antimon weist zwei Verbindungen, CdSb und Cd<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> auf, deren Stabilitätsverhältnisse in gegensätzlicher Weise diskutiert worden sind. TREITSCHKE sieht die Sesquiverbindung im ganzen Temperatur- und Konzentrationsbereich als instabil an. Demgemäß könnte bei (labiler) Ausscheidung von Sesquiverbindung eine Stabilisierung nur durch eine Umwandlung bewirkt werden, bei welcher die gesamte Sesquiverbindung nach den Reaktionen



verschwindet.<sup>2)</sup> Es wäre also im Bereich 0—50 Atomprozent Sb

<sup>1)</sup> Primärkristallisation unter *a* und *x*, eutektische Kristallisation unter *b* und *y*, Selbsterhitzung unter *z*; bei *q*, *r*, *s* kleine thermische Effekte ungeklärter Natur.

<sup>2)</sup> Im Bereich 40—50 Atomprozent Sb finden beide Reaktionen statt; der verhältnismäßige Anteil ist durch die Menge des Antimons bestimmt.

unter allen Umständen nur die Monoverbindung neben Cadmium stabil.

Demgegenüber nehmen KURNAKOW und KONSTANTINOW in der Gegend von 33 Atomprozent Sb ein Peritektikum an, derart, daß hier die bei höherer Antimonkonzentration und höherer Temperatur

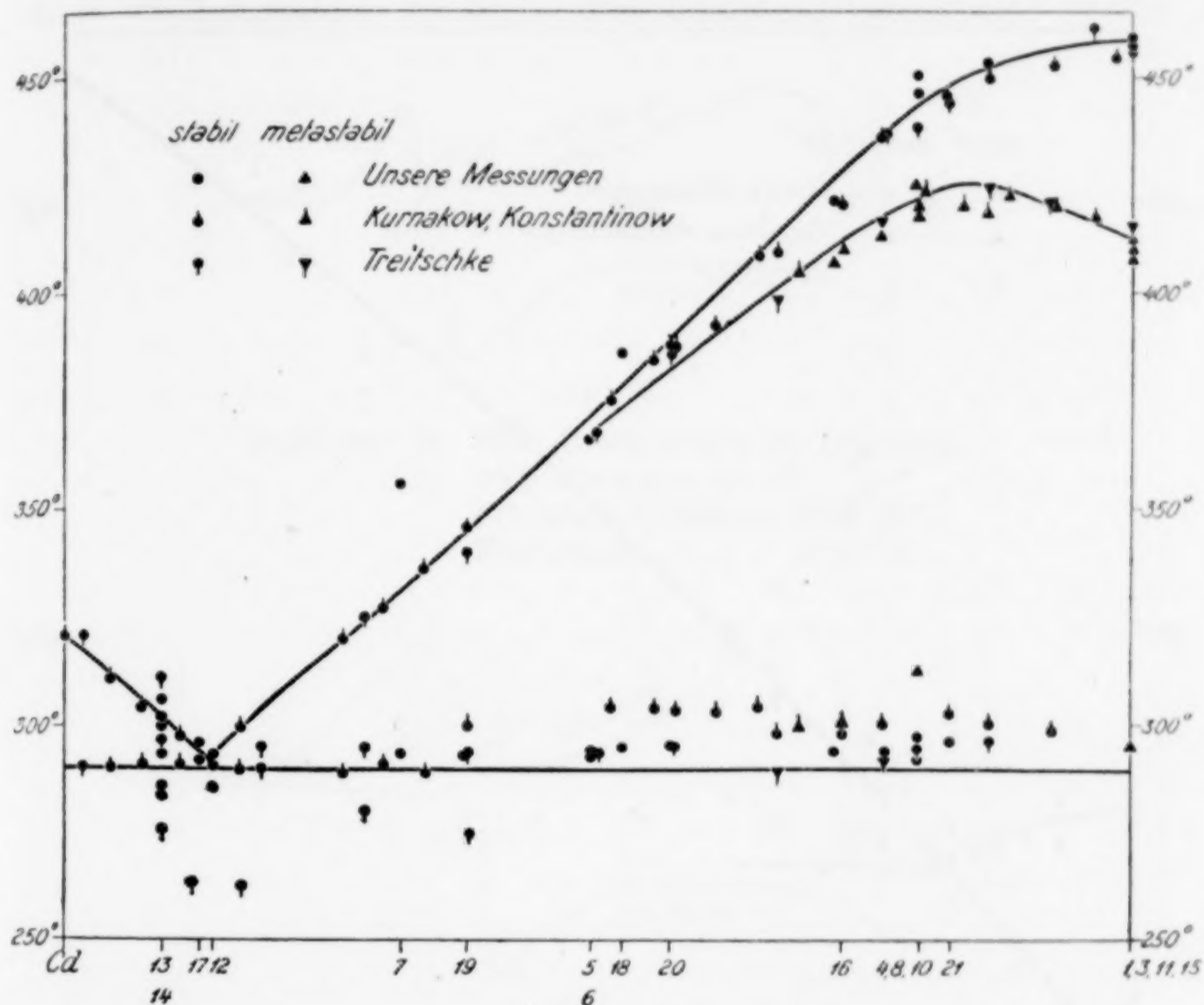


Fig. 1.  
Schnitt I. Cd-Sb. (0—50%)

	Sb	Cd	$t^{\circ}$
CdSb . . . . .	50	50	458
$\text{Cd}_3\text{Sb}_2$ . . . . .	40	60	424
Eutektikum Cd-CdSb	6,9	93,1	292

stabil ausfallende Monoverbindung mit der Schmelze unter Bildung der Sesquiverbindung reagiert. Dies würde beinhalten, daß die Sesquiverbindung im Bereiche 0—50 Atomprozent Sb unterhalb der peritektikalen Temperatur stabil auftritt, und zwar im Bereich 0 bis 40 Atomprozent Sb neben Cadmium, im Bereich 40—50 Atomprozent Sb neben CdSb. Die Sesquiverbindung würde bei kleineren Antimonkonzentrationen als der des Peritektikums unmittelbar stabil ausfallen, in dem Bereich zwischen letzterer und 40 Atom-

prozent Sb entweder sich instabil ausscheiden, jedoch bei Durchschreitung der peritektikalen Temperatur ohne irgendwelche Umwandlung stabil werden, oder durch eine peritektikale Umwandlung aus der zunächst stabil ausfallenden Monoverbindung entstehen. Zwischen 40 und 50% Antimon würde sich labil ausfallende Sequi-

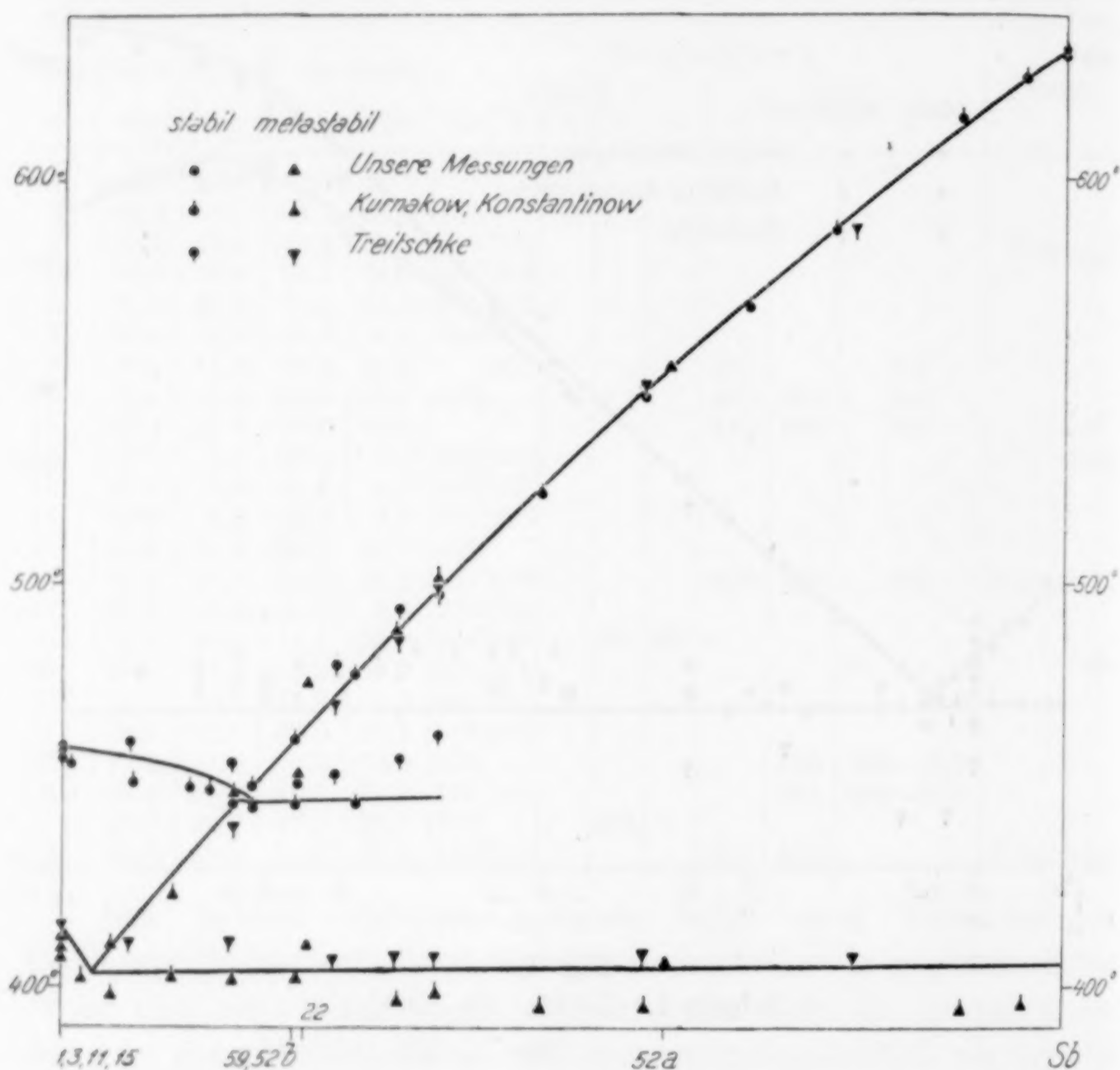


Fig. 2.

Schnitt I. Cd-Sb. (50—100%.)

	Sb	Cd	$t^{\circ}$
Eutektikum Sb-CdSb	58,9	41,1	446
Eutektikum Sb-Cd <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub>	51,3	48,7	402

verbindung bei irgendeiner Temperatur durch Reaktion mit dem im labilen Eutektikum ausgeschiedenen Antimon nach ( $\beta$ ) bis zu dessen Aufzehrung stabilisieren, von vornherein stabil ausgeschiedene Monoverbindung würde hingegen beim Peritektikum bis zum Aufbrauch der Schmelze unter Bildung von Sesquiverbindung reagieren. Bei

Zimmertemperatur wäre demnach in diesem Gebiet ein Gemisch (oder etwa Mischkristalle) von  $\text{Cd}_3\text{Sb}_2$  und  $\text{CdSb}$  stabil.

Uns scheint sowohl das von früheren Autoren als auch das von uns beigebrachte Material mit aller Deutlichkeit für die Auffassung von TREITSCHKE zu sprechen. Im folgenden sollen alle für und gegen diese Stellungnahme maßgebenden Umstände diskutiert werden.

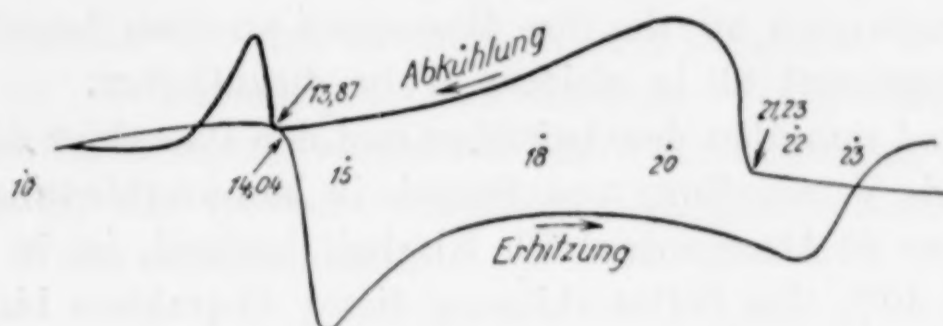


Fig. 3.

Legierung 16. 35,8 Atomprocente Sb (geimpft).  
64,2 Atomprocente Cd.  
Primärkristallisation 21,23 MV.  
Eutektikum . . . 13,87 MV.

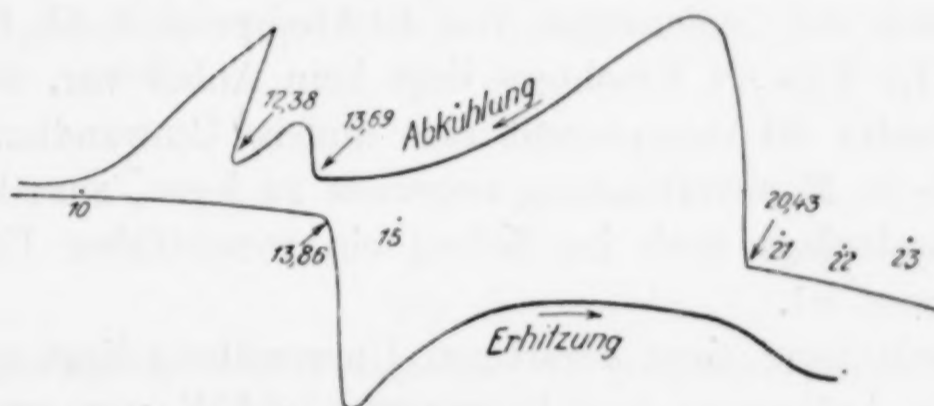


Fig. 4.

Legierung 16. 35,8 Atomprocente Sb (nicht geimpft).  
64,2 Atomprocente Cd.  
Primärkristallisation . 20,43 MV.  
Eutektikum . . . 13,69 „  
Selbsterhitzung . . . 12,38 „

**Selbsterhitzung.** Bei der Abkühlung der labil erstarrenden Legierungen wird in der Regel bei Temperaturen zwischen 200 und 400° C eine Selbsterhitzung wahrgenommen, deren Temperaturlage und Betrag bedeutenden Schwankungen unterworfen ist. Die zugrundeliegende Reaktion kann durch einen Vergleich der beiden Figuren<sup>1)</sup> 3 (stabile Abkühlung) und 4 (instabile Abkühlung) er-

<sup>1)</sup> Die beiden Figuren geben die nach LE CHATELIER-SALADIN aufgenommenen Diagramme wieder; vgl. E. ABEL und O. REDLICH, l. c.

geschlossen werden. Die Identität der Erhitzungskurven zeigt an, daß das abgekühlte Material in beiden Fällen gleich ist. Es ist kaum zu bezweifeln, daß die Reaktion, welche das instabile Produkt der Fig. 4 in das stabile der Fig. 3 übergeführt hat, in der Selbsterhitzung (Knickpunkt bei 12,38 Millivolt in Fig. 4) thermisch in Erscheinung getreten ist. In dieser Beweisführung, für die uns noch eine Reihe weiterer Beispiele zur Verfügung steht, schließen wir uns KURNAKOW und KONSTANTINOW an, die ihre Messungen an einer Legierung von 57 Gewichtsprozent Sb in gleicher Weise diskutierten.

Während nun über das Auftreten und den Charakter der Selbsterhitzung als Verwandlung von Sesqui- in Monoverbindung für den Bereich über 40 Atomprozent Sb Klarheit bestand, ist in dem Bereich unter 40% eine Selbsterhitzung dieses Charakters bisher nicht ausdrücklich festgestellt worden; und doch ist es naheliegend, die bei 36,47 und 38,44 Atomprozent Antimon von KURNAKOW und KONSTANTINOW, sowie die bei 33,5, 38,4 und 40,0 Atomprozent von TREITSCHKE gefundenen Umwandlungen in diesem Sinne zu deuten. Wir selbst haben derartige Umwandlungen in dem oben besprochenen Beispiel sowie bei Legierungen von 40 Atomprozent Sb festgestellt (vgl. Tab. 1). Unseres Erachtens liegt kein Anlaß vor, der Selbsterhitzung unter 40 Atomprozent eine andere Umwandlung als die von Sesqui- in Monoverbindung zugrunde zu legen, zumal weder in der Temperaturlage noch im Betrag ein wesentlicher Unterschied wahrzunehmen ist.

Die Bedeutung einer derartigen Umwandlung liegt nun darin, daß sie die Auffassung von KURNAKOW und KONSTANTINOW ausschließt, derzufolge eine Selbsterhitzung in dem Gebiet unter 40 Atomprozent Antimon unterhalb der peritektischen Temperatur unmöglich wäre.

Daß unterhalb 33 Atomprozent Selbsterhitzung nicht beobachtet worden ist, kann seinen Grund darin haben, daß der geringere Antimongehalt die unmittelbar stabile Erstarrung zu CdSb begünstigen mag (TREITSCHKE), und wohl auch darin, daß in diesem Bereich die Umwandlung nur sehr verzögert auftritt. Für letztere Annahme sprechen auch einige Röntgendiagramme (nach DEBYE-SCHERRER), die Dozent Dr. F. HALLA in lebenswürdiger Weise angefertigt hat; sie lassen vermuten, daß auch in diesem Intervall im wesentlichen Monoverbindung vorliegt, lassen aber überdies noch Anzeichen einer bei Zimmertemperatur langsamen Umwandlung erkennen, die auf die Reaktion ( $\alpha$ ) hinweisen dürften; wir be-

absichtigen, auf diesen Teil der Untersuchung in einem späteren Zeitpunkte zurückzukommen.

Der Betrag der Temperaturerhöhung bei der Selbsterhitzung liefert nach unseren Erfahrungen nur ein ganz rohes Maß der umgewandelten Menge; kommt es doch vor, daß die Reaktion einfriert und kurz darauf von neuem einsetzt. Auch aus Schliffbildern erkennt man, daß die Umwandlung bisweilen nicht bis zum Ende abläuft. Überdies ist bei Diskussion des Betrages der Selbsterhitzung zu berücksichtigen, daß sich (im Sinne unserer Auffassung) die Umwandlungswärme aus den Wärmetönungen der beiden Reaktionen ( $\alpha$ ) und ( $\beta$ ) bei verschiedenen Konzentrationen in verschiedener Weise zusammensetzt.

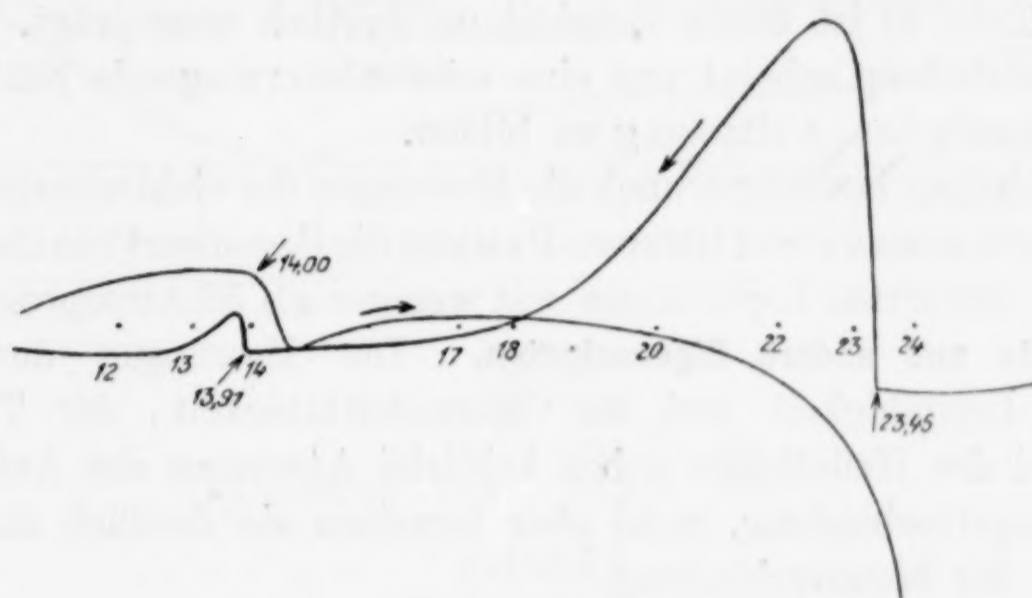


Fig. 7.

Legierung 72. 46,0 Atomprocente Sb (vor dem Tempern).  
54,0 Atomprocente Cd.  
Primärkristallisation 23,45 MV.  
Eutektikum . . . 13,91 MV.

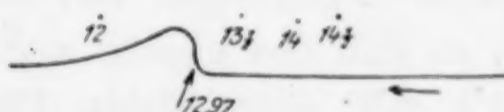


Fig. 8.

Legierung 72. 46,0 Atomprocente Sb (nach dem Tempern).  
54,0 Atomprocente Cd.  
Eutektikum 12,97 MV; korrigiert in Hinblick auf eine  
ausnahmsweise Abweichung der Temperatur der kalten  
Lötstelle: 13,8 MV.

**Die Cadmium-Eutektikale.** Das thermisch und mikrographisch (Figg. 5 und 6, Tafel 3) festgestellte Auftreten eines Eutektikums von CdSb und Cd im Intervall 40–50 Atomprozent Sb, das bei vollständiger Gleichgewichtseinstellung mit dem stabilen Vorkommen der Sesquiverbindung unverträglich ist, ist von GÜRTLER

durch unvollständigen Ablauf der peritektikalen Umwandlung bei normaler Abkühlung erklärt worden. Wir haben zur Entscheidung der Frage, ob das Auftreten des Cadmumeutektikums in diesem Bereich tatsächlich auf Hemmungen zurückzuführen ist, wie sie bei peritektikalen Vorgängen öfter beobachtet werden, eine Legierung mit 46,0 Atomprozent Sb unter Aufnahme der Haltezeiten zur stabilen Erstarrung gebracht und sodann 8 Stunden bei  $380^{\circ}\text{C}$  getempert. Aus den Figg. 7 (vor der Temperung) und 8 (nach der Temperung) geht hervor, daß die Wärmeentwicklung bei der Ausscheidung des Cadmumeutektikums in beiden Fällen praktisch gleich ist, daß also dieses Eutektikum auch im Gebiet 40–50 Atomprozent stabil auftritt. In dem Schliff der getemperten Legierung (Fig. 9, Tafel 3) ist dieses Eutektikum deutlich ausgeprägt. Auch diese Feststellung scheint uns eine sehr schwerwiegende Stütze der TREITSCHKE'schen Auffassung zu bilden.

Im übrigen bestätigen auch die Messungen der elektromotorischen Kraft von KREMANN und GMACHL-PAMMER die Gegenwart von Cadmium in stabil erstarrten Legierungen mit weniger als 50 Atomprozent Sb.

**Dichte und andere Eigenschaften.** Die Messungen der elektrischen Leitfähigkeit und der Wärmeleitfähigkeit, der Thermokraft und des Halleffektes geben keinerlei Anzeichen des Auftretens einer Sesquiverbindung, wohl aber beweisen sie deutlich das Vorkommen der Monoverbindung.

Die übereinstimmenden Dichtemessungen von MAEY und von BILTZ und HAASE, die mit aller Klarheit auf das Vorkommen der Sesquiverbindung hinweisen, stehen mit unserer Auffassung keineswegs in Widerspruch. BILTZ und HAASE haben ihre Messungen ihrer Angabe zufolge an labilen Legierungen von der Zusammensetzung  $\text{Cd}_3\text{Sb}_2$  durchgeführt<sup>1)</sup>, so daß das gleiche wahrscheinlich auch für die Legierungen MAEY's gilt; diese Daten tragen daher zur Beurteilung des stabilen Zustandes nicht bei.

Es sei noch bemerkt, daß wir bei Legierung 72 (46,0 Atomprozent Sb) ein Eutektikum zwischen  $\text{Cd}_3\text{Sb}_2$  und Sb feststellen konnten, so daß also die Annahme von Mischkristallen zwischen diesen beiden Komponenten (TREITSCHKE) nicht zu Recht besteht.

<sup>1)</sup> Uns ist es allerdings niemals gelungen, bei Legierungen über etwa 33 Atomprozent Sb Selbsterhitzung auszuschließen, so daß wir das Vorliegen von reinem labilem Material nur dann für gesichert ansehen möchten, wenn die Vorgeschichte durch thermische Analyse belegt ist. Mit diesen Erfahrungen ist es natürlich durchaus vereinbar, daß die Dichtebestimmungen sich auf nur partiell labiles Material beziehen.

## 2. Das binäre System Cadmium–Blei.<sup>1)</sup>

Die folgende Tab. 2 gibt unsere Messungen wieder, Fig. 10 (am unteren Rand die Nummern der Legierungen; Abszisse in Atomprozenten; kleine thermische Effekte ungeklärter Natur sind durch Dreiecke angedeutet) zeigt die gute Übereinstimmung mit den früheren Autoren, insbesondere mit BARLOW. In Übereinstimmung mit DI CAPUA, jedoch im Gegensatz zu älteren Beobachtungen (HERSCHKOWITZ<sup>2)</sup>), konnten wir feststellen, daß die Sättigungsgrenze der Mischkristalle bei einem Gehalt von 99 Atomprozent Pb bzw. Cd schon überschritten ist, daß also Blei und Cadmium im festen Zustand ineinander praktisch nicht löslich sind.

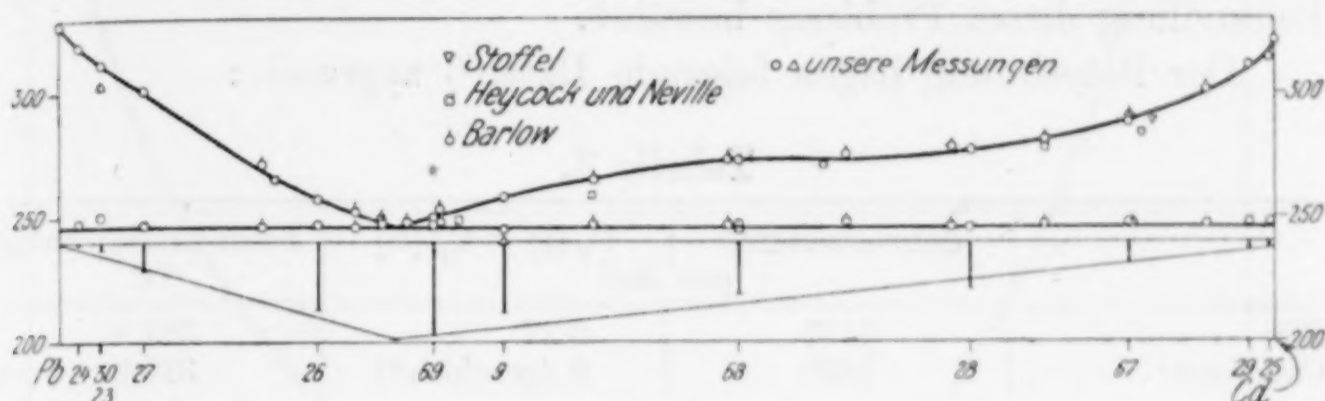


Fig. 10.

Schnitt H. Pb—Cd.			
	Pb	Cd	t°
Eutektikum	72,4	27,6	247

Tabelle 2.  
System Cd–Pb.

Leg. Nr.	Gewichtsprozent		Atomprozent		Temperaturen			
	Cd	Pb	Cd	Pb	a	b	p	r
9	24,0	76,0	36,8	63,2	258	245		241
23	2,0	98,0	3,6	96,4	312	251	301	
24	1,0	99,0	1,7	98,3	319	248		
25	99,1	0,9	99,5	0,5	314	248		
26	13,0	87,0	21,5	78,5	257	247		
27	4,0	96,0	7,2	92,8	301	247		
28	61,9	38,1	75,0	25,0	277	246		
29	96,0	4,0	97,9	2,1	311	248	273	
30	2,0	98,0	3,6	96,4	313	249	304	
67	79,9	20,1	88,0	12,0	288	248		
68	40,8	59,2	56,0	44,0	273	247		246
69	19,6	80,4	31,0	69,0	250	247		

<sup>1)</sup> Thermische Untersuchungen: A. STOFFEL, *Z. anorg. Chem.* **53** (1907), 137; W. E. BARLOW, *J. Am. Ch. Soc.* **32** (1910), 1390; *Z. anorg. Chem.* **70** (1911), 178; C. DI CAPUA, *Atti Linc.* **131**, I (1922), 162. Mikrographisch: A. M. PORTEVIN, *Engineering* **115** (1922), 477. Leitfähigkeit: P. MÜLLER, *Metallurgie* **7** (1910), 730, 755; G. TAMMANN, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **126** (1920), 113. EMK.: P. FUCHS, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **109** (1919), 80. Härte, Dichte: J. GOEBEL, *Z. Metallk.* **14** (1923), 357.

<sup>2)</sup> HERCHKOWITZ, *Z. phys. Chem.* **27** (1898), 140.

Im folgenden sei die aus den thermischen Daten abgeleitete Aktivität der Bestandteile der flüssigen Legierungen wiedergegeben; derartige Berechnungen lassen sich ja mit größerer oder geringerer Genauigkeit auf Grund eines jeden thermischen Diagramms ausführen; bei dem vorliegenden System lag die Ermittlung der Aktivitäten besonders nahe, da deren Temperaturkoeffizient den Messungen der elektromotorischen Kraft von N. W. TAYLOR<sup>1)</sup> entnommen werden kann und diese Untersuchung eine gute Vergleichsmöglichkeit der Ergebnisse der beiden Bestimmungsmethoden liefert. Wir haben uns des Rechenverfahrens von LEWIS und RANDALL<sup>2)</sup> bedient, dessen Einfachheit und Zweckmäßigkeit sich auch bei der Behandlung dieses Problems bewährt.

Der Berechnung liegen folgende Daten<sup>3)</sup> zugrunde:

Tabelle 3.

	Schmelzwärme pro Mol	$C_p(f) - C_p(fl)$	Schmelztemperatur °C
Blei . . . . .	1135	0,37	327,4
Cadmium . . . . .	1220	0 (geschätzt)	320,9

Tabelle 4.

N <sub>Cd</sub>	log $\gamma_{Cd}$ unsere Messungen	log $\gamma_{Cd}$ TAYLOR	log $\gamma_{Pb}$ unsere Messungen	log $\gamma_{Pb}$ TAYLOR
5	0,819	—	0,008	—
10	0,675	—	0,019	0,006
15	0,589	—	0,031	—
20	0,525	—	0,044	0,026
25	0,471	—	0,060	—
27,6	0,447	0,423	0,067	0,056
30	0,419	0,400	0,078	—
35	0,365	—	0,104	—
40	0,320	0,316	0,132	—
45	0,280	—	0,161	—
50	0,243	0,238	0,195	—
55	0,206	—	0,236	—
60	0,173	0,166	0,281	—
65	0,143	—	0,331	—
70	0,115	0,096	0,390	—
75	0,087	—	0,465	—
80	0,063	0,046	0,548	—
85	0,041	—	0,653	—
90	0,023	0,015	0,782	—
95	0,008	—	0,989	—

<sup>1)</sup> N. W. TAYLOR, *J. Am. Ch. Soc.* **45** (1923), 2865.

<sup>2)</sup> G. N. LEWIS und M. RANDALL, „Thermodynamik“, New-York 1923; übersetzt von O. REDLICH, Wien, J. Springer, 1927.

<sup>3)</sup> F. WÜST, Forschungsarbeiten auf dem Gebiete des Ingenieurwesens, Heft 204, Berlin 1918. I. IITAKA, *Sc. Rep. Toh. Univ.* **8** (1919), 99.

Für die Logarithmen der Aktivitäten folgt im Bereich zwischen dem Eutektikum (27,6 Atomprozent Cadmium) und dem betreffenden reinen Metall bei der Temperatur der beginnenden Erstarrung:

$$\log a_{\text{Pb}} = -0,000688 \vartheta (1 + 0,0018 \vartheta + 3,1 \cdot 10^{-6} \vartheta^2),$$

$$\log a_{\text{Cd}} = -0,000756 \vartheta (1 + 0,0017 \vartheta + 2,8 \cdot 10^{-6} \vartheta^2),$$

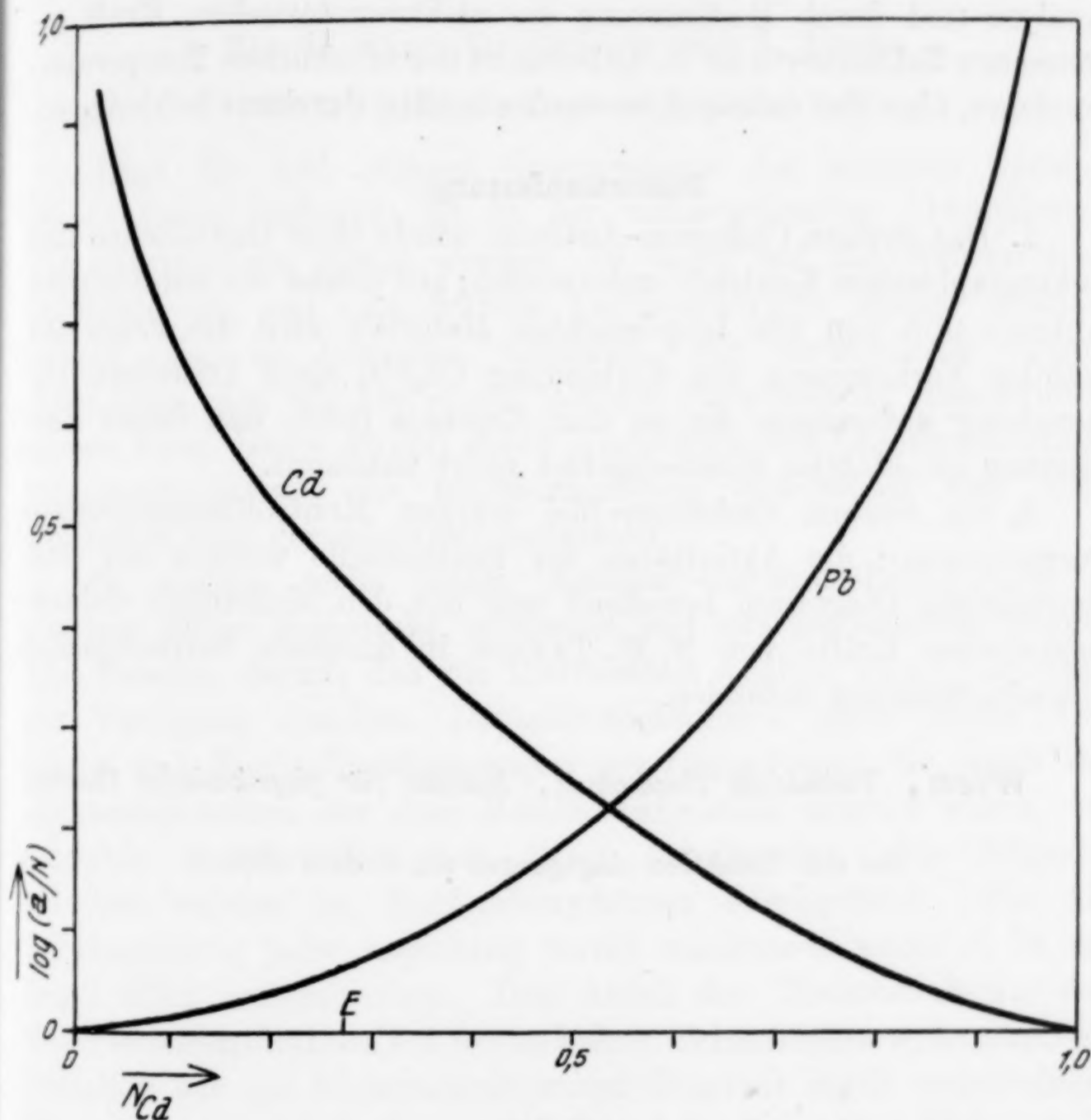


Fig. 11.

Aktivitätskoeffizient von Pb und Cd bei 300° C.

wenn mit  $\vartheta$  die Differenz zwischen der Erstarrungstemperatur des reinen Metalls und der Temperatur der beginnenden Erstarrung der Legierung bezeichnet wird. Für den Bereich zwischen dem Eutektikum und der Konzentration Null des betreffenden Metalls folgt die Aktivität aus der GIBBS-DUHEM-MARGULES'schen Differentialgleichung.

Tab. 4 und Fig. 11 geben die Logarithmen der Aktivitätskoeffizienten  $\gamma = a/N$  ( $N$  = Molenbruch) für die willkürlich gewählte Temperatur 300° C wieder. Die Umrechnung sowohl unserer als auch der TAYLOR'schen Daten auf diese Temperatur wurde auf Grund der aus den TAYLOR'schen Angaben folgenden Temperaturkoeffizienten ausgeführt. Die Übereinstimmung der durch thermische Analyse und durch Bestimmung der elektromotorischen Kraft gewonnenen Zahlenwerte ist in Anbetracht des erheblichen Temperaturbereiches, über den extrapoliert werden mußte, durchaus befriedigend.

#### **Zusammenfassung.**

1. Das System Cadmium–Antimon wurde einer thermischen und mikrographischen Kontrolle unterworfen; auf Grund des von früheren Autoren und von uns beigebrachten Materials wird die Frage des stabilen Vorkommens der Verbindung  $\text{Cd}_3\text{Sb}_2$  einer kritischen Besprechung unterzogen, die zu dem Ergebnis führt, daß dieser Verbindung ein stabiles Existenzgebiet nicht zukommt.

2. Im System Cadmium–Blei wurden Kontrollbestimmungen vorgenommen; die Aktivitäten der Bestandteile wurden aus dem thermischen Diagramm berechnet und mit den Messungen elektromotorischer Kräfte von N. W. TAYLOR in durchaus befriedigender Übereinstimmung befunden.

**Wien, Technische Hochschule, Institut für physikalische Chemie.**

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Juni 1928.

---

## **Das ternäre System Blei–Antimon–Cadmium.**

Von E. ABEL, O. REDLICH und J. ADLER.

Mit 21 Figuren im Text und auf einer Tafel.

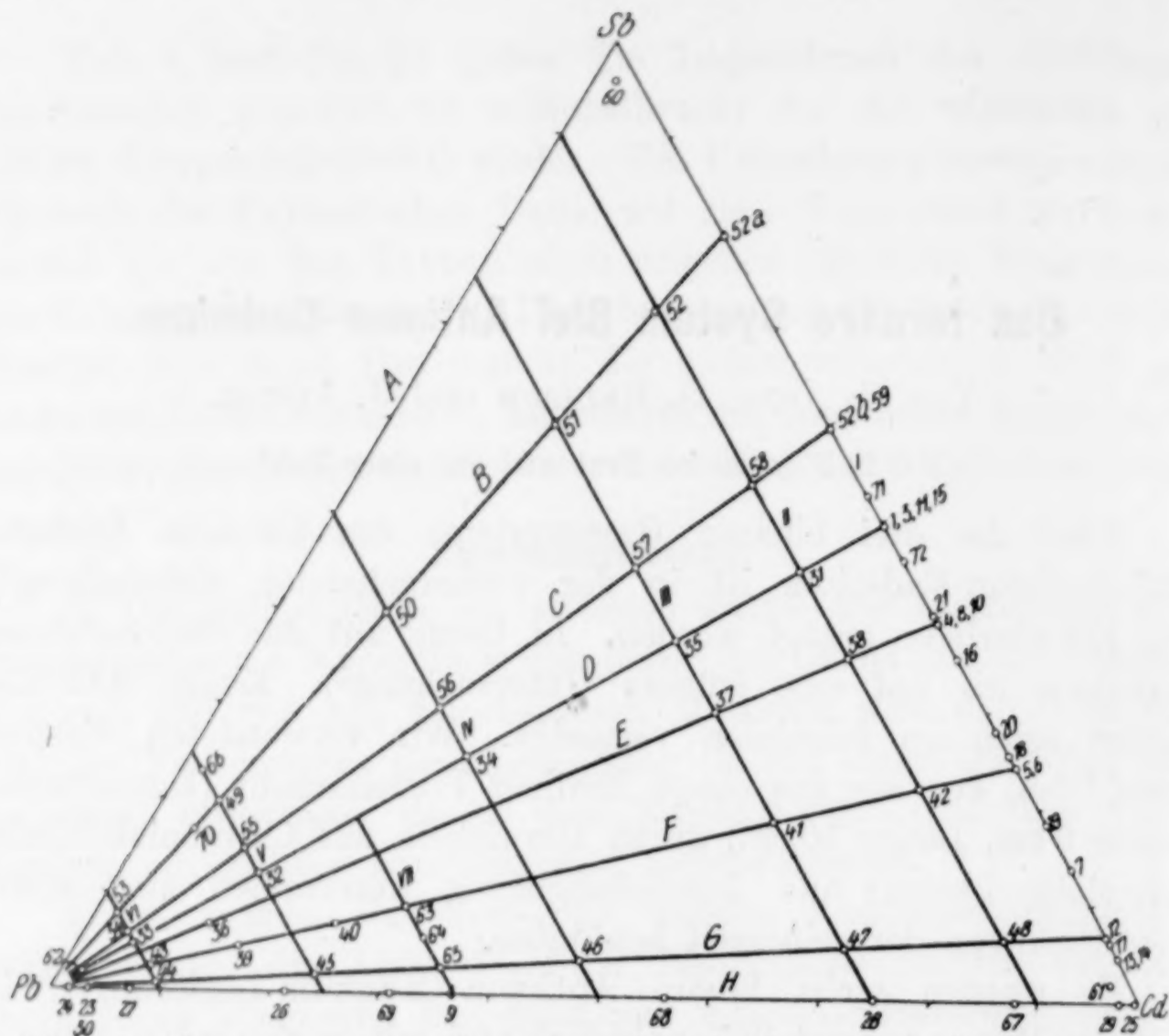
Über die drei binären Grenzsysteeme des ternären Systems Blei–Antimon–Cadmium ist in der vorhergehenden Abhandlung<sup>1)</sup> das Erforderliche gesagt worden. In bezug auf das Meßverfahren verweisen wir auf eine frühere Untersuchung<sup>2)</sup>. Einige Abänderungen seien im folgenden vermerkt. Wir verwendeten diesmal einen Ofen, den wir aus einem Berliner Porzellanrohr (Innendurchmesser 9 cm, Länge 50 cm) durch Umwickeln mit Chromnickeldraht hergestellt hatten; die Inneneinrichtung unterschied sich nicht wesentlich von der seinerzeit benützten.

Es wurden sechs binäre Antimon–Cadmium-Legierungen in größerer Menge hergestellt, analysiert und mit wechselnden Mengen Blei versetzt, derart, daß zur thermischen Analyse 4 cm<sup>3</sup> Legierung zur Verfügung standen. Doppelbestimmungen nach diesem Verfahren und Kontrollbestimmungen mit Legierungen, die durch Zusammenschmelzen der drei Metalle hergestellt worden waren, bestätigten die Zuverlässigkeit dieser Arbeitsweise. Alle Schmelzarbeiten wurden im Kohlendioxydstrom durchgeführt. Die Abkühlungskurve jeder Legierung wurde mindestens zweimal, in der Regel öfter, aufgenommen. Den Abfall der Thermokraft in den Thermoelementdrähten bei wechselndem Galvanometerwiderstand ermittelten wir mit übereinstimmendem Ergebnis durch unmittelbare Messung und durch Rechnung auf Grund der bekannten Widerstände der einzelnen Schaltungsteile.

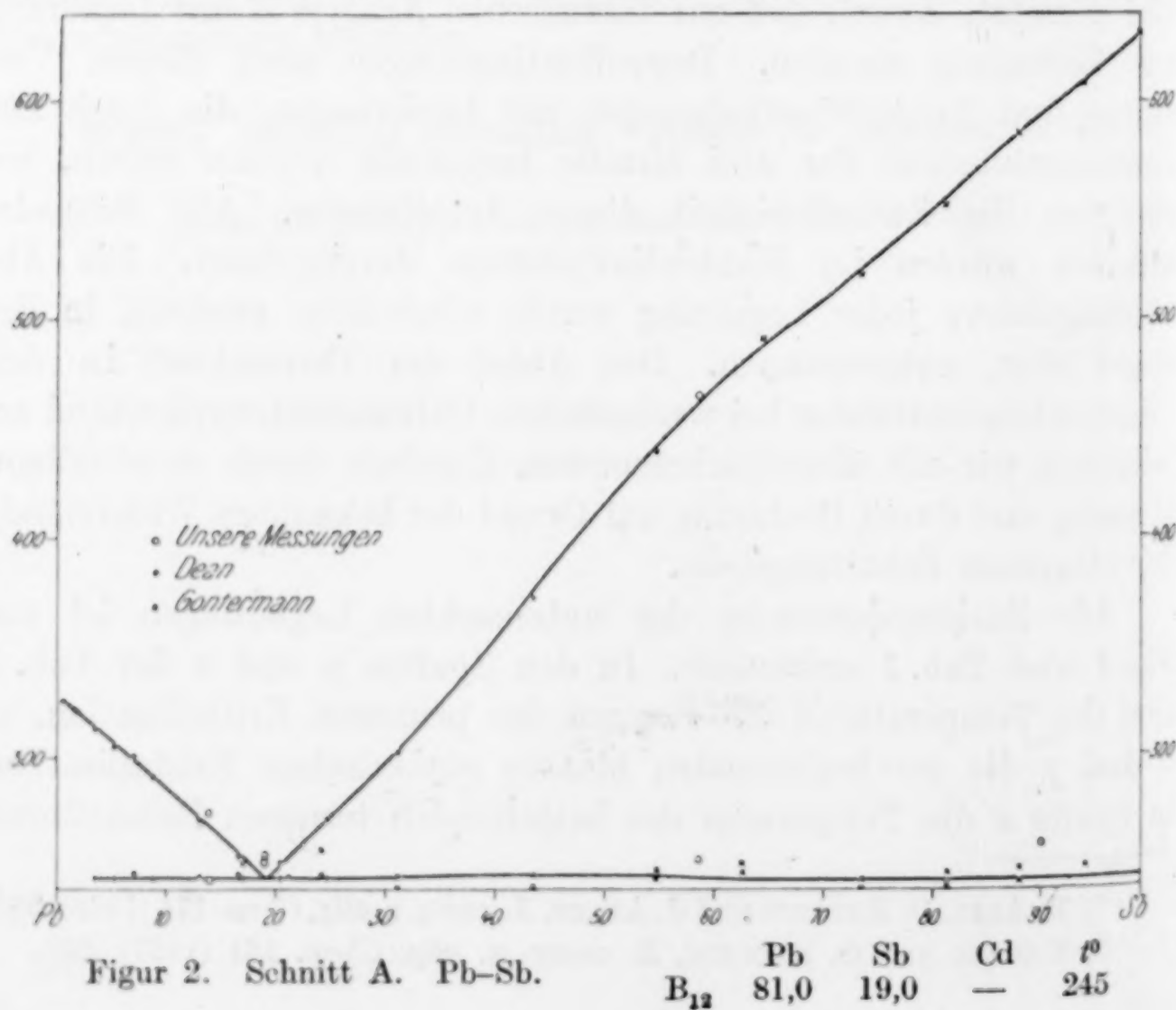
Die Zusammensetzung der untersuchten Legierungen ist aus Fig. 1 und Tab. 1 ersichtlich. In den Spalten a und x der Tab. 1 sind die Temperaturen des Beginns der primären Kristallisation, in b und y die der beginnenden binären eutektischen Kristallisation, in Spalte c die Temperatur des betreffenden ternären Eutektikums

<sup>1)</sup> E. ABEL, O. REDLICH und J. ADLER, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **174** (1928), 257.

<sup>2)</sup> E. ABEL und O. REDLICH, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **161** (1927), 221.



Figur 1. Zusammensetzung der untersuchten Legierungen in Atomprozenten.



Figur 2. Schnitt A. Pb-Sb.

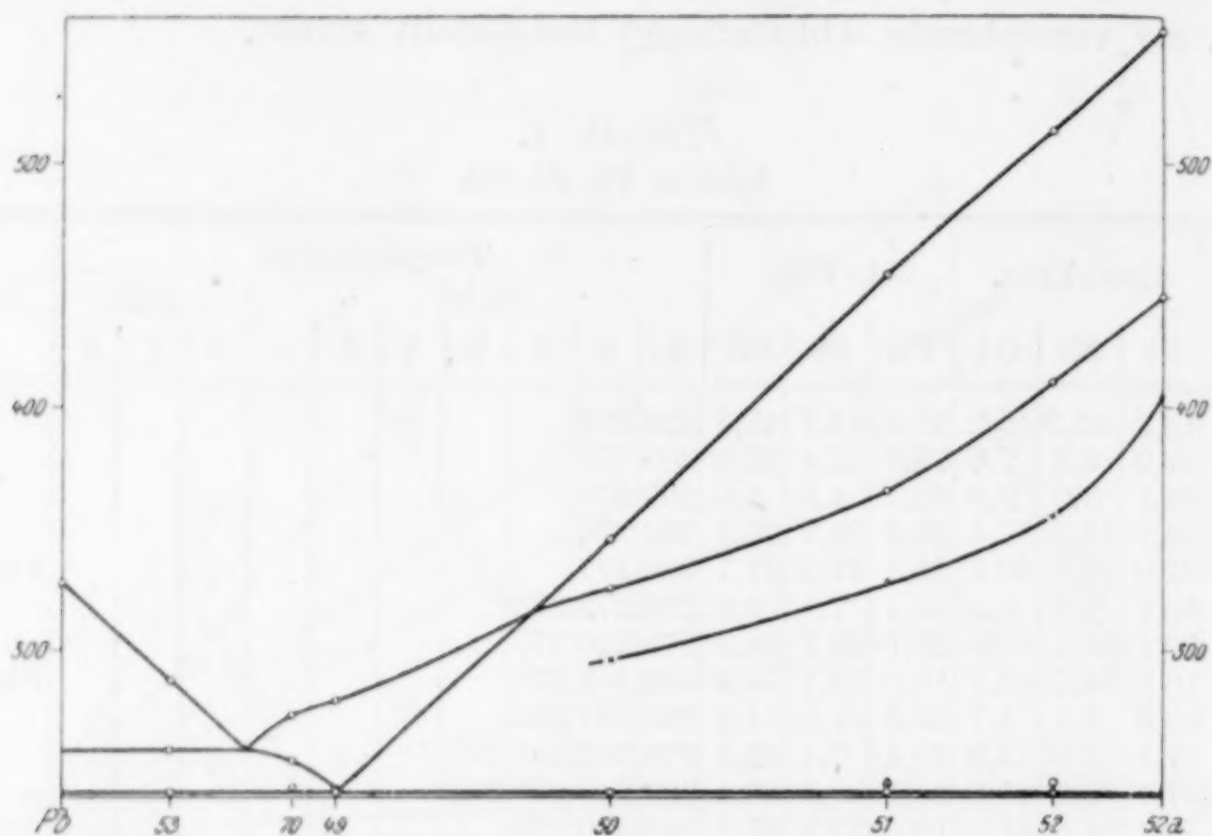
angeführt; die Spalten p, q, r, s enthalten Temperaturen, bei welchen — übrigens sehr kleine — Wärmeeffekte auftraten, deren Zuordnung noch aussteht; Spalte z enthält die Temperaturen, bei welchen Selbsterhitzung (Übergang vom labilen in den stabilen Zustand; vgl. die vorstehende Abhandlung) festgestellt wurde.

Tabelle 1.  
System Pb-Sb-Cd.

Leg. Nr.	Gew.-Proz.			At.-Proz.			Temperaturen										Anm.
	Pb	Sb	Cd	Pb	Sb	Cd	stabil					labil					
							a	b	c	p	q	r	s	x	y	z	
31	16,5	43,2	40,3	10,0	44,7	45,3	429	278									
32	84,2	8,2	7,6	75,1	12,4	12,5	305	274									
33	94,1	3,0	2,9	90,1	4,9	5,0	290	274									
34	64,1	18,5	17,4	50,2	24,7	25,1	354	276									
35	37,0	32,2	30,8	25,1	37,2	37,7	406	277									Fig. 18
36	89,1	4,5	6,4	82,1	7,1	10,8	276	272	235								
37	37,4	26,1	36,5	25,1	29,7	45,2	379	240	237								
38	16,6	34,7	48,7	10,0	35,7	54,3	408	252	238								Fig. 19
39	88,2	3,1	8,7	80,6	4,8	14,6	266	261	235								
40	81,1	5,0	13,9	70,4	7,4	22,2	278	252	235	249							
41	37,7	16,4	45,9	25,1	18,5	56,4	323	249	236	247							
42	16,8	21,9	61,3	10,0	22,3	67,7	345	260	235								
43	94,0	1,6	4,4	89,7	2,6	7,7	289	262	237								
44	94,3	0,4	5,3	90,0	0,7	9,3	289	239	237								
45	84,6	1,2	14,2	75,0	1,7	23,2	249	238	234								
46	64,7	2,6	32,7	50,0	3,5	46,5	250		235								
47	38,0	4,6	57,4	25,0	5,2	69,8	261	249	236								
48	16,9	6,2	76,9	10,0	6,2	83,8	270	258	235								
49	84,0	13,0	3,0	75,1	19,8	5,1	279	243	242								
50	63,6	29,5	6,9	50,3	39,7	10,0	345	325	242		244	239			296		
51	36,8	51,2	12,0	25,2	59,7	15,1	454	365	242		246				328	316	
52	16,2	67,9	15,9	10,1	71,7	18,2	513	410	244			244	242		355	320	
53	94,0	4,9	1,1	90,1	7,9	2,0	287	259	242								
54	94,5	3,4	2,1	90,1	5,9	4,0	289	272	240								
55	84,1	9,8	6,1	75,2	14,8	10,0	303	270	241								
56	63,9	22,2	13,9	50,2	29,7	20,1	354	242	241								
57	37,1	38,7	24,2	25,2	44,6	30,2	397	341	247			241	238	343	329	300	Fig. 16
58	16,4	51,5	32,1	10,1	53,7	36,2	425		246	328	245	237	411		375	320	Fig. 15
60	3,4	94,8	1,8	2,0	96,0	2,0	612		244								
61	3,6	2,1	94,3	2,0	2,0	96,0	305	266	237								
62	97,7	1,2	1,1	96,0	2,0	2,0	311	274									
63	75,5	6,4	18,1	63,1	9,1	27,8	293	245	237								
64	75,6	4,2	20,2	63,1	5,9	31,0	264	239	237								
65	75,7	1,8	22,5	63,0	2,6	34,4	244	240	238								
66	83,9	14,9	1,2	75,2	22,8	2,0	273	247	245								
70	86,6	10,8	2,6	78,9	16,8	4,3	273	255	244								Fig. 17

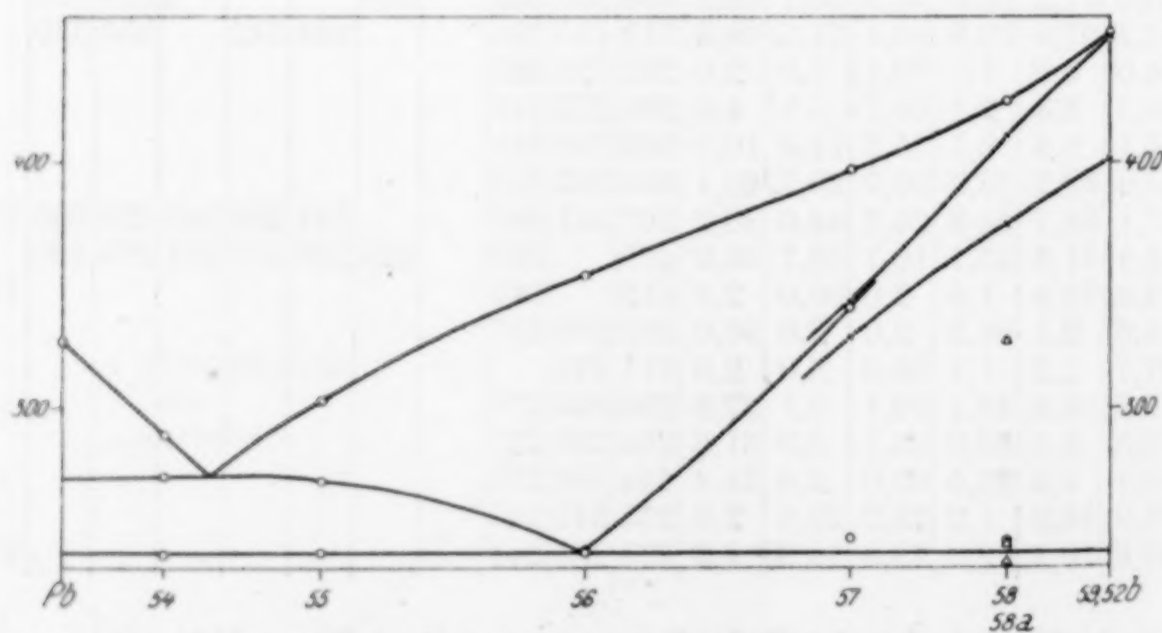
Auf Grund des in Tab. 1 zusammengestellten Materials wurden die Vertikalschnitte (Figg. 2 bis 14, sowie Figg. 1, 2, 10 der vorhergehenden Abhandlung), deren Lage aus Fig. 1 ersichtlich ist, angefertigt. Die Figg. 2 bis 10 sind in demselben, Figg. 11 und 12 im

doppelten, Figg. 13 und 14 im zweieinhalbfachen Maßstab gegenüber Fig. 1 gehalten. Bei den Figuren sind die Koordinaten der charakteristischen Punkte vermerkt. Es bedeutet  $B$  ein Eutektikum,  $b$  eine



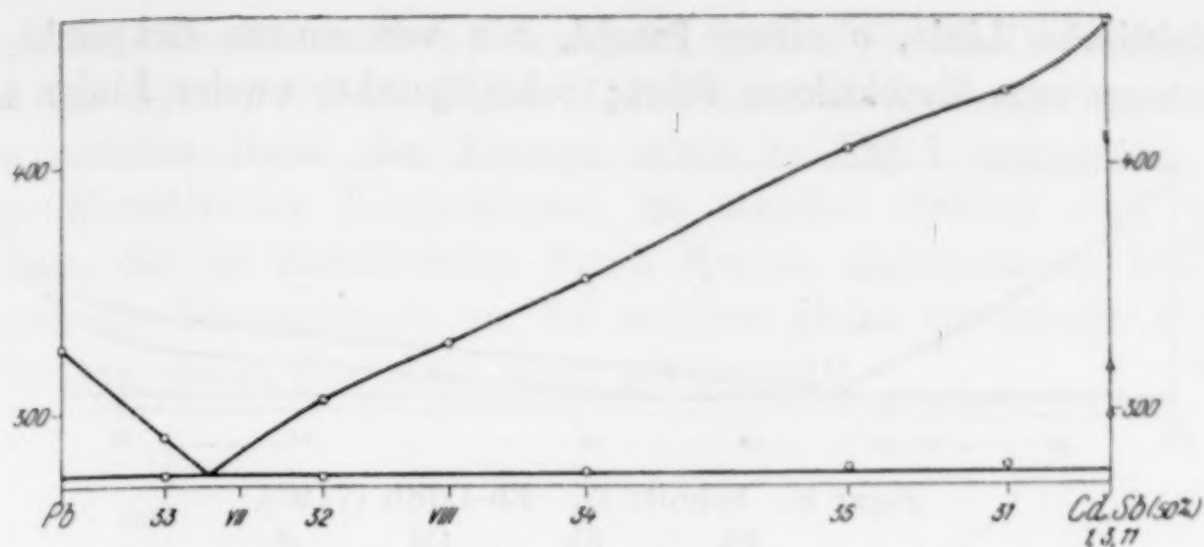
Figur 3. Schnitt B. Pb-CdSb (80 : 20).

	Pb	Sb	Cd	$t^0$
(B; $b_{24}$ )	56,3	34,9	8,8	317
(B; $b_{14}$ )	83,0	13,3	3,7	259
(B; $\sigma_4'$ )	74,8	20,0	5,2	280
B'	—	—	—	242



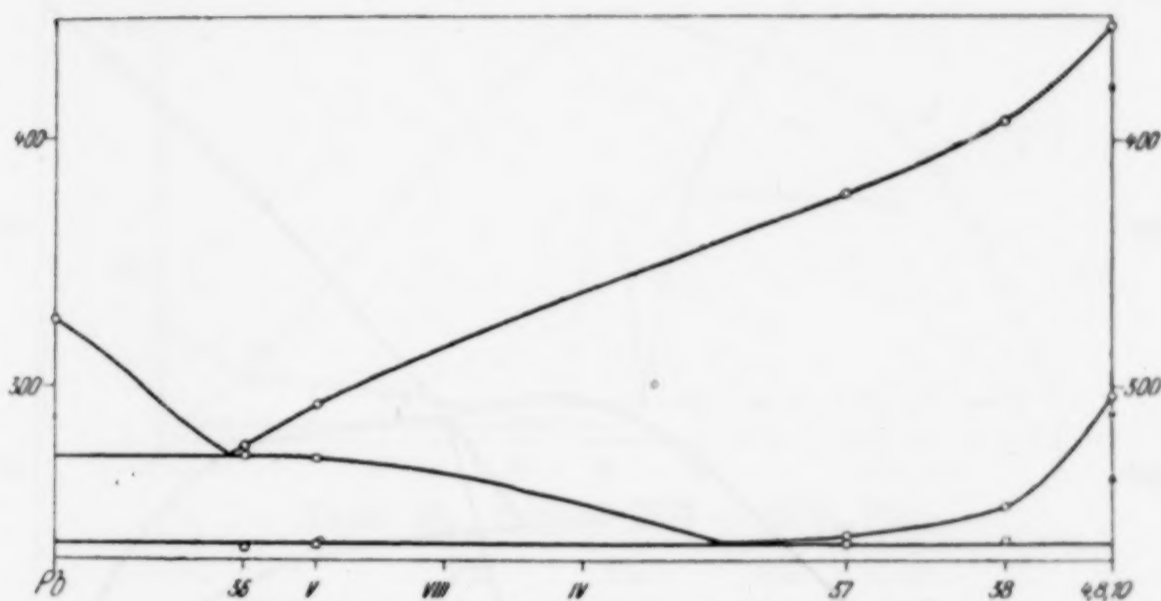
Figur 4. Schnitt C. Pb-CdSb (60 : 40).

	Pb	Sb	Cd	$t^0$
(C; $b_{14}$ )	85,9	8,4	5,7	272
(C; $\sigma_4'$ )	50,6	29,5	19,9	354
B'	—	—	—	241



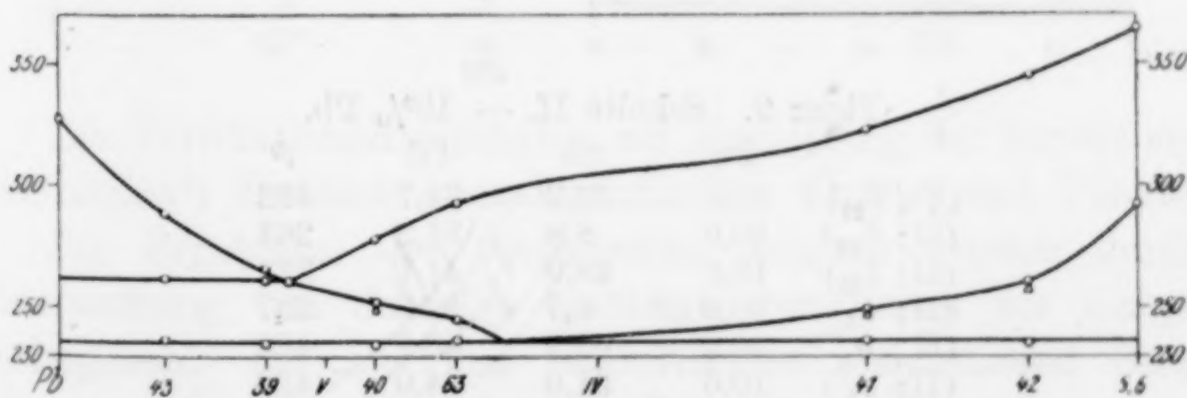
Figur 5. Schnitt D. Pb-CdSb (50:50).

	Pb	Sb	Cd	$t^0$
B <sub>14</sub>	85,6	7,2	7,2	275



Figur 6. Schnitt E. Pb-CdSb (40:60).

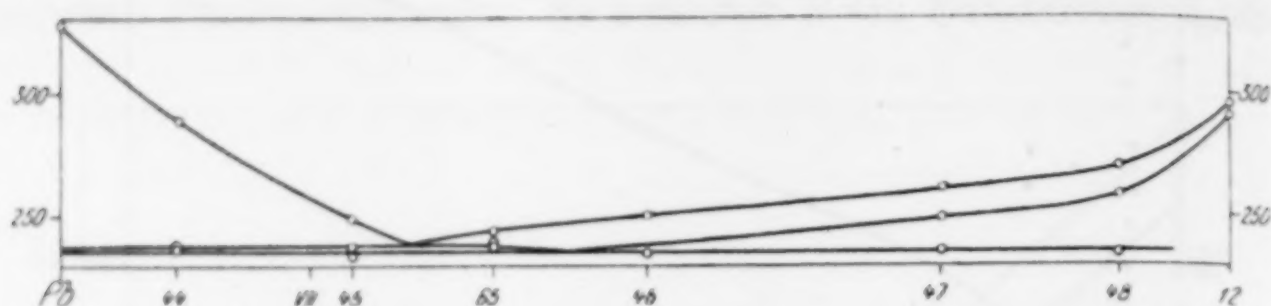
	Pb	Sb	Cd	$t^0$
(E; $b_{14}$ )	83,5	6,5	10,0	272
(E; $\sigma_4''$ )	36,6	25,1	38,3	360
B''	—	—	—	236



Figur 7. Schnitt F. Pb-CdSb (25:75).

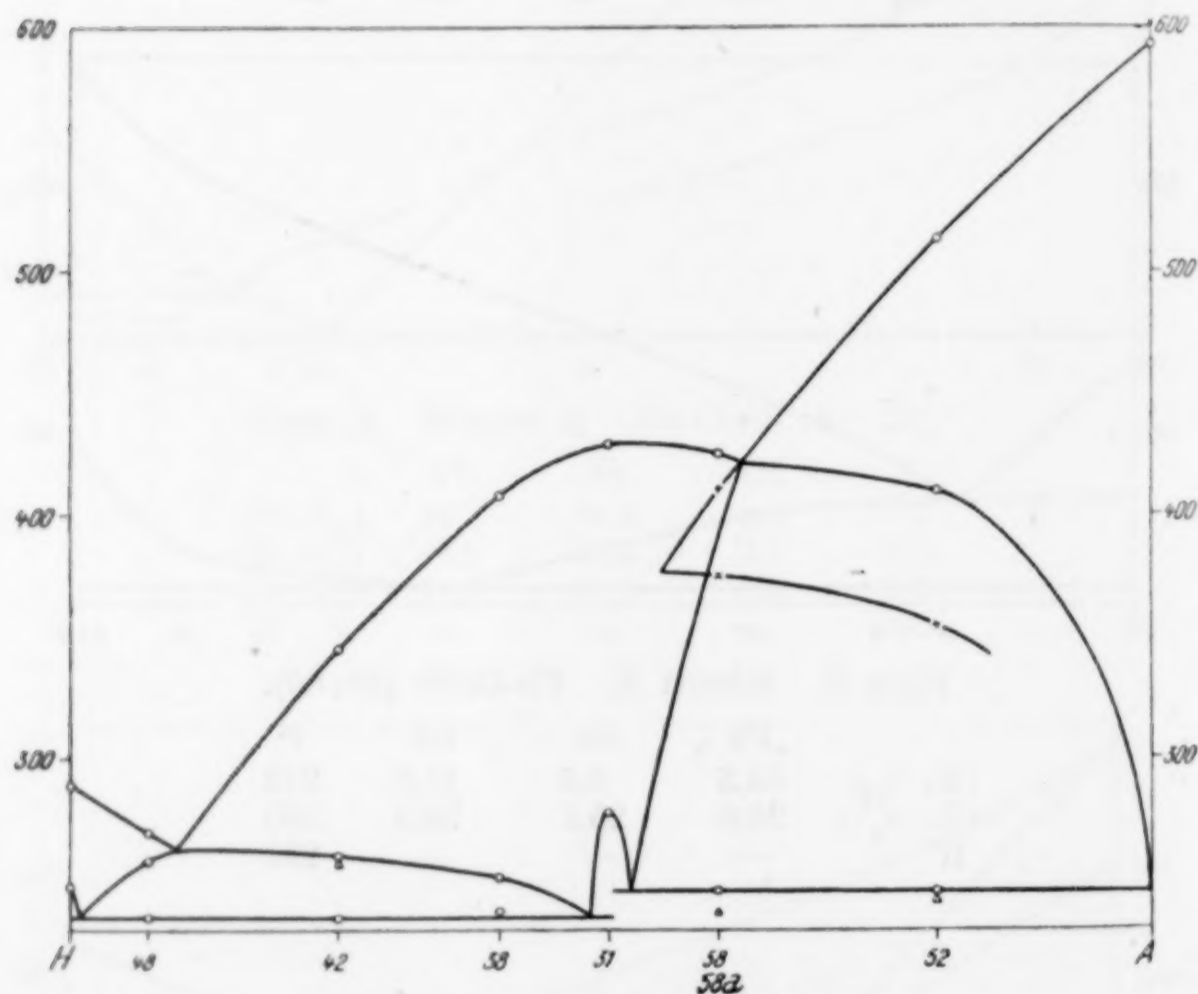
	Pb	Sb	Cd	$t^0$
(F; $b_{14}$ )	78,6	5,1	16,3	261
(F; $\sigma_4''$ )	59,0	10,0	31,0	298
B''	—	—	—	236

eutektische Linie,  $\sigma$  einen Strahl, der von einem Eckpunkt des Systems zum Eutektikum führt; Schnittpunkte zweier Linien bzw.



Figur 8. Schnitt G. Pb-CdSb (7: 93).

	Pb	Sb	Cd	$t^{\circ}$
(G; $b_{13}$ )	70,2	2,1	27,7	237
(G; $\sigma_3$ )	56,8	3,2	40,0	247
B''	—	—	—	236

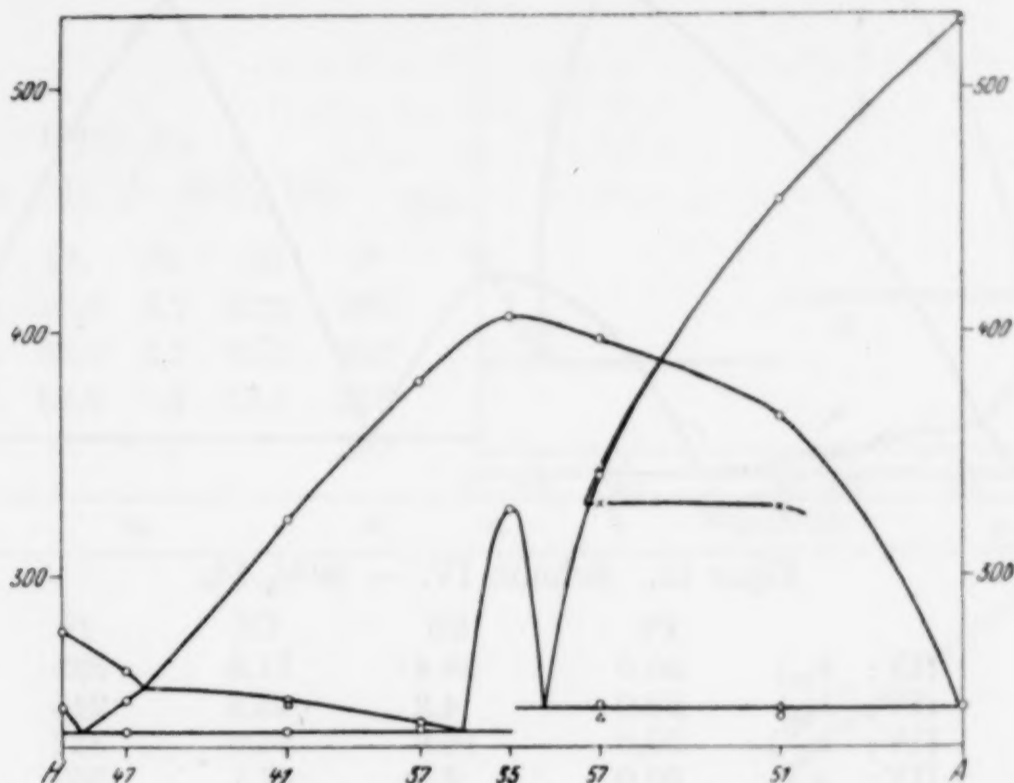


Figur 9. Schnitt II. — 100% Pb.

	Pb	Sb	Cd	$t^{\circ}$
(II; $b_{24}$ )	10,0	55,3	34,7	422
(II; $b_{34}$ )	10,0	8,8	81,2	263
(II; $b_{25}$ )	10,0	48,9	41,1	377
(II; $\sigma_3$ )	10,0	0,7	89,3	287
(II; $\sigma_4''$ )	10,0	43,3	46,7	428
(II; $\sigma_4'$ )	10,0	51,0	44,0	429
B'	—	—	—	246
B''	—	—	—	235

Durchstoßpunkte sind durch Klammerung angedeutet; die Indizes 1 bis 5 beziehen sich der Reihe nach auf Pb, Sb, Cd, CdSb, Cd<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>;

einfache Akzente beziehen sich auf das System Sb-Pb-CdSb, doppelte auf das System Cd-Pb-SbCd. Die Nummern der Legierungen sind am unteren Rand der Figuren sowie in Fig. 1 angegeben. Die charakteristischen Temperaturen im stabilen System sind durch Kreise, die im metastabilen durch Kreuze angezeichnet; Dreiecke zeigen die Temperaturen an, bei welchen kleine thermische Effekte auftraten, deren Charakter nicht geklärt ist<sup>1)</sup>).



Figur 10. Schnitt III. — 25% Pb.

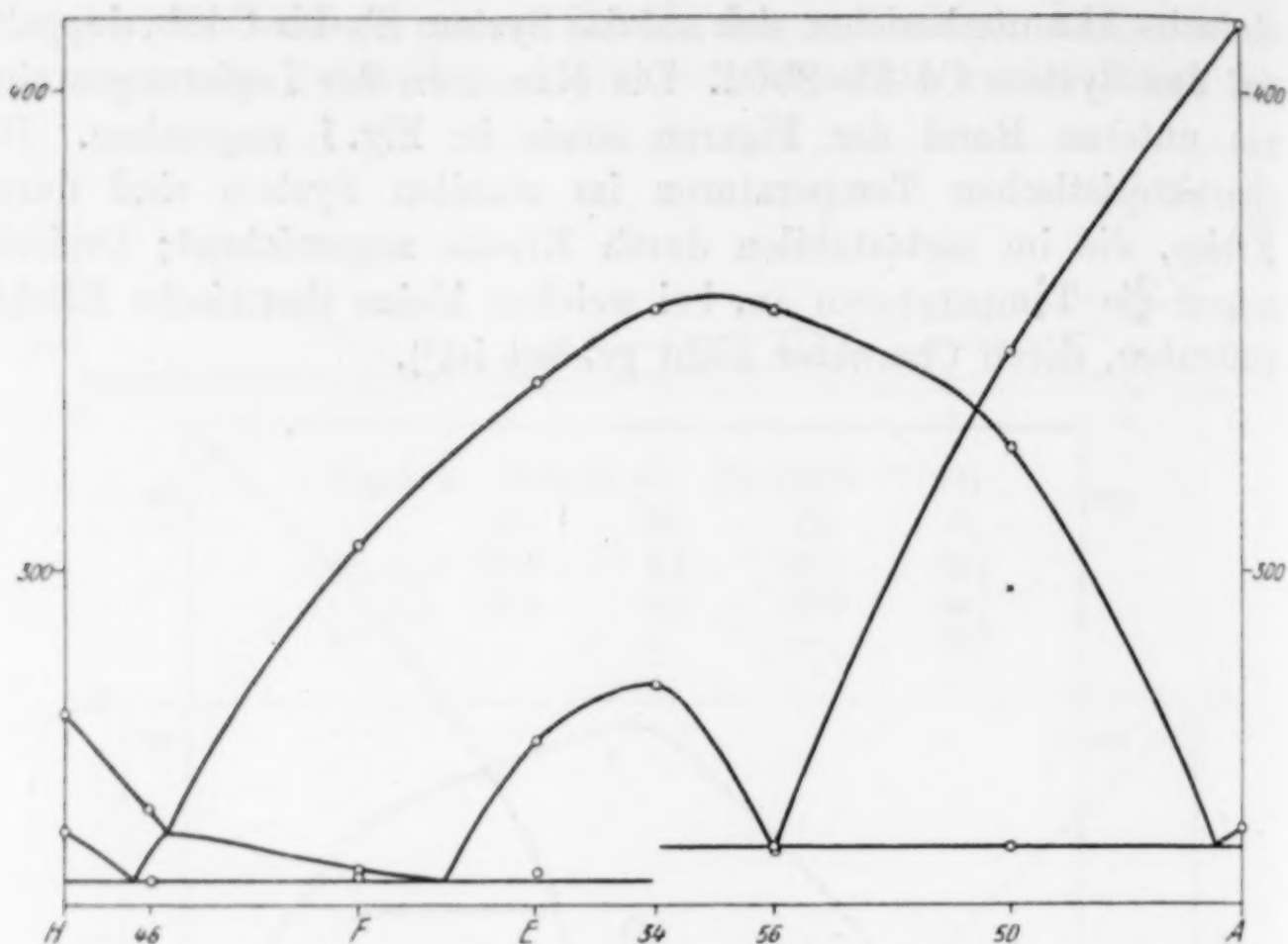
	Pb	Sb	Cd	$t^0$
(III; $b_{24}$ )	25,0	49,5	25,5	379
(III; $b_{25}$ )	25,0	43,2	31,8	329
(III; $b_{34}$ )	25,0	7,9	67,1	254
(III; $\sigma_2$ )	25,0	74,5	0,5	526
(III; $\sigma_4'$ )	25,0	39,8	35,2	404
(III; $\sigma_4''$ )	25,0	33,0	42,0	396
(III; $\sigma_3$ )	25,0	1,5	73,5	280
B'	—	—	—	245
B''	—	—	—	236

Die Vertikalschnitte führten zur Ermittlung der für die stabilen und labilen<sup>2)</sup> Zustände charakteristischen Kurven und Punkte.

Die Ergebnisse der thermischen Analyse wurden durch die Untersuchung von Schliffen bestätigt, von denen wir einige hier wiedergeben. Die aus den Schliffbildern ersichtlichen Strukturelemente gehen aus der folgenden Zusammenstellung hervor:

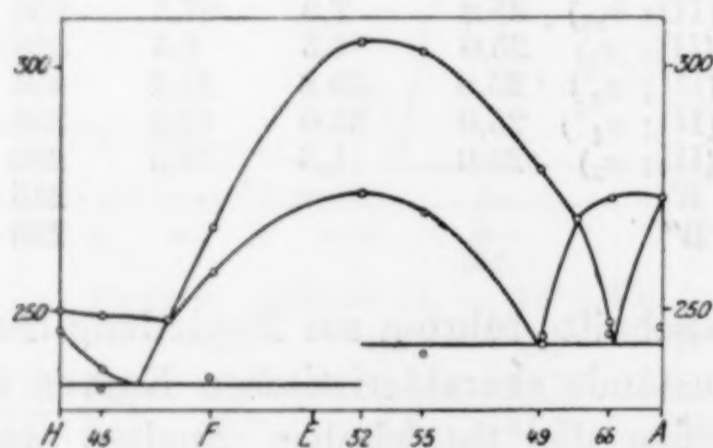
<sup>1)</sup> Es ist zu beachten, daß die Empfindlichkeit unserer Meßanordnung die zuverlässige Wahrnehmung auch sehr kleiner Effekte ermöglichte.

2) Vgl. die vorhergehende Abhandlung.



Figur 11. Schnitt IV. — 50% Pb.

	Pb	Sb	Cd	$t^{\circ}$
(IV; $b_{24}$ )	50,0	38,4	11,6	333
(IV; $b_{34}$ )	50,0	4,2	45,8	245
(IV; $\sigma_4'$ )	50,0	16,0	34,0	322
(IV; $\sigma_3$ )	50,0	2,9	47,1	253
(IV; $\sigma_4'$ )	50,0	29,9	20,1	354
(IV; $\sigma_2$ )	50,0	1,2	48,8	407
B'	—	—	—	242
B''	—	—	—	235



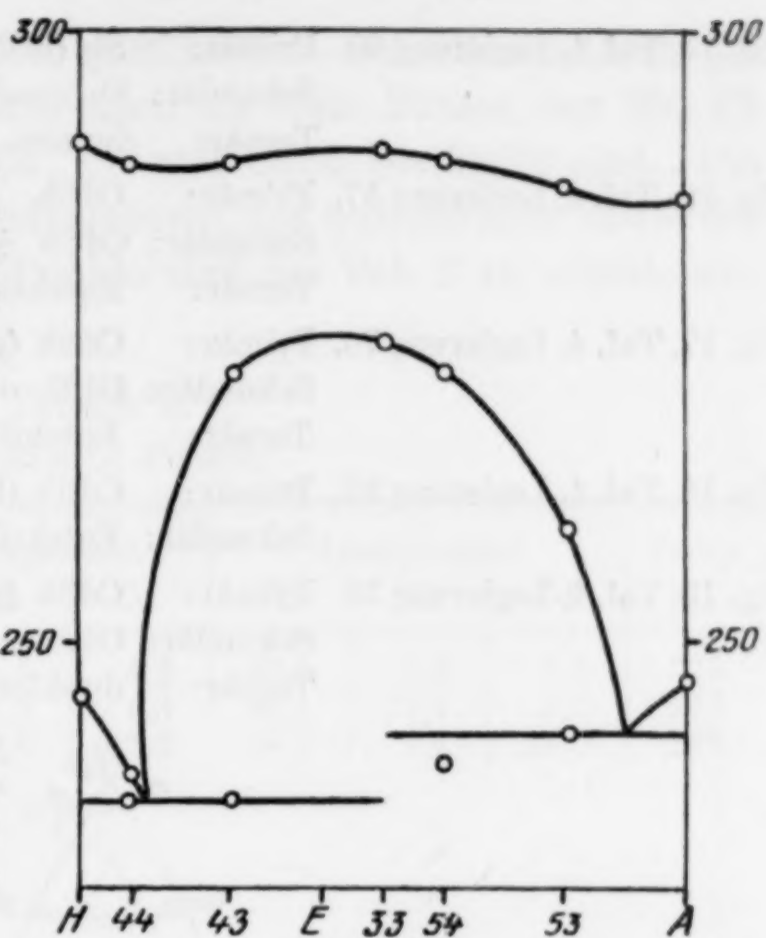
Figur 12. Schnitt V. — 75% Pb.

	Pb	Sb	Cd	$t^{\circ}$
(V; $b_{24}$ )	75,0	21,5	3,5	269
(V; $b_{14}$ )	75,0	4,3	20,7	247
(V; $\sigma_4'$ )	75,0	20,0	5,0	279
(V; $\sigma_2$ )	75,0	23,0	2,0	273
(V; $\sigma_1''$ )	75,0	3,0	22,0	247
B'	—	—	—	243
B''	—	—	—	235

Figur 13.

Schnitt VI. — 90% Pb.

	Pb	Sb	Cd	$t^{\circ}$
(VI; $\sigma_1'$ )	90,0	8,9	1,1	286
(VI; $\sigma_1''$ )	90,0	1,0	9,0	289
B'	—	—	—	242
B''	—	—	—	237

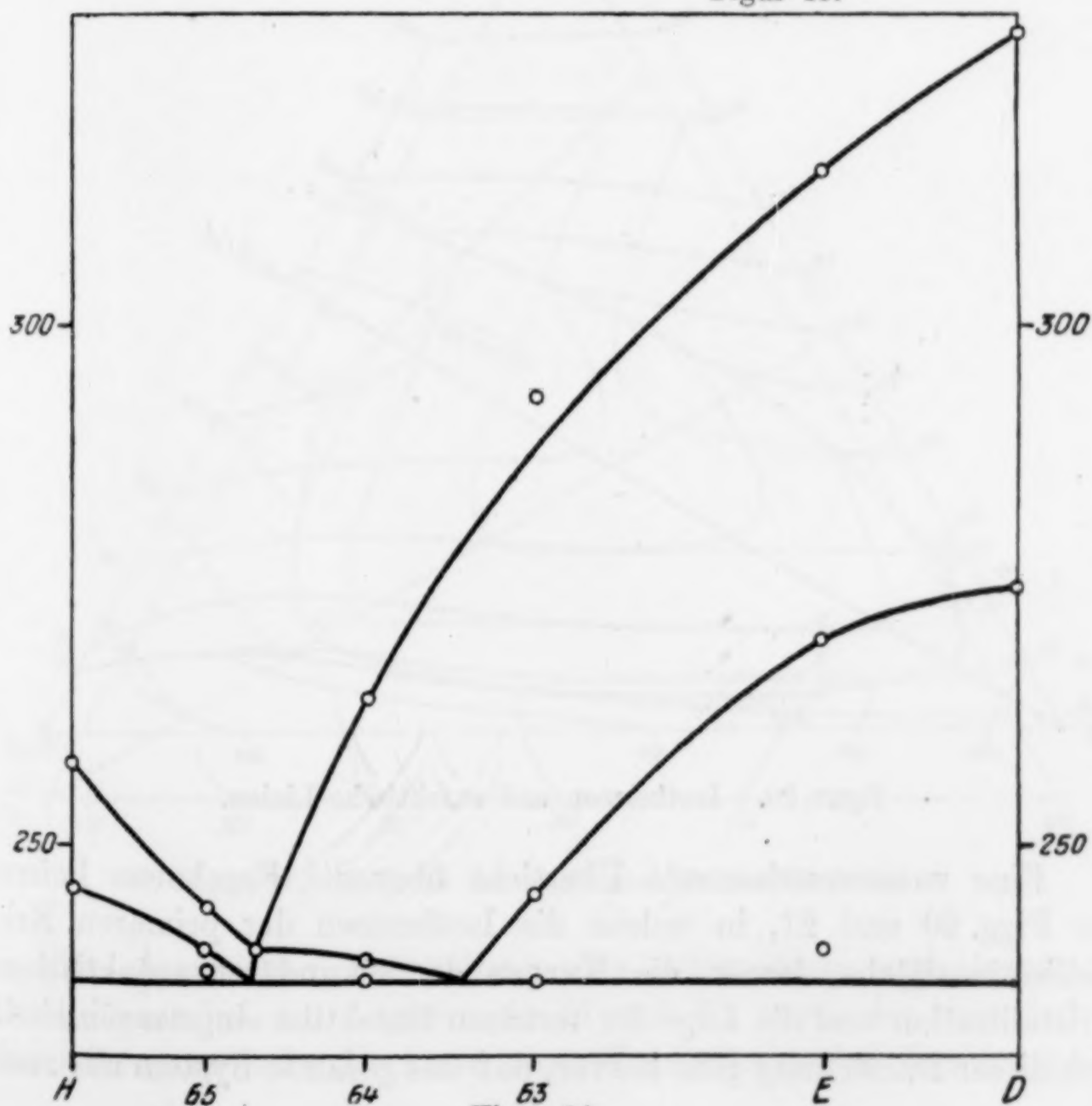


Figur 14.

Schnitt VII. — 63% Pb.

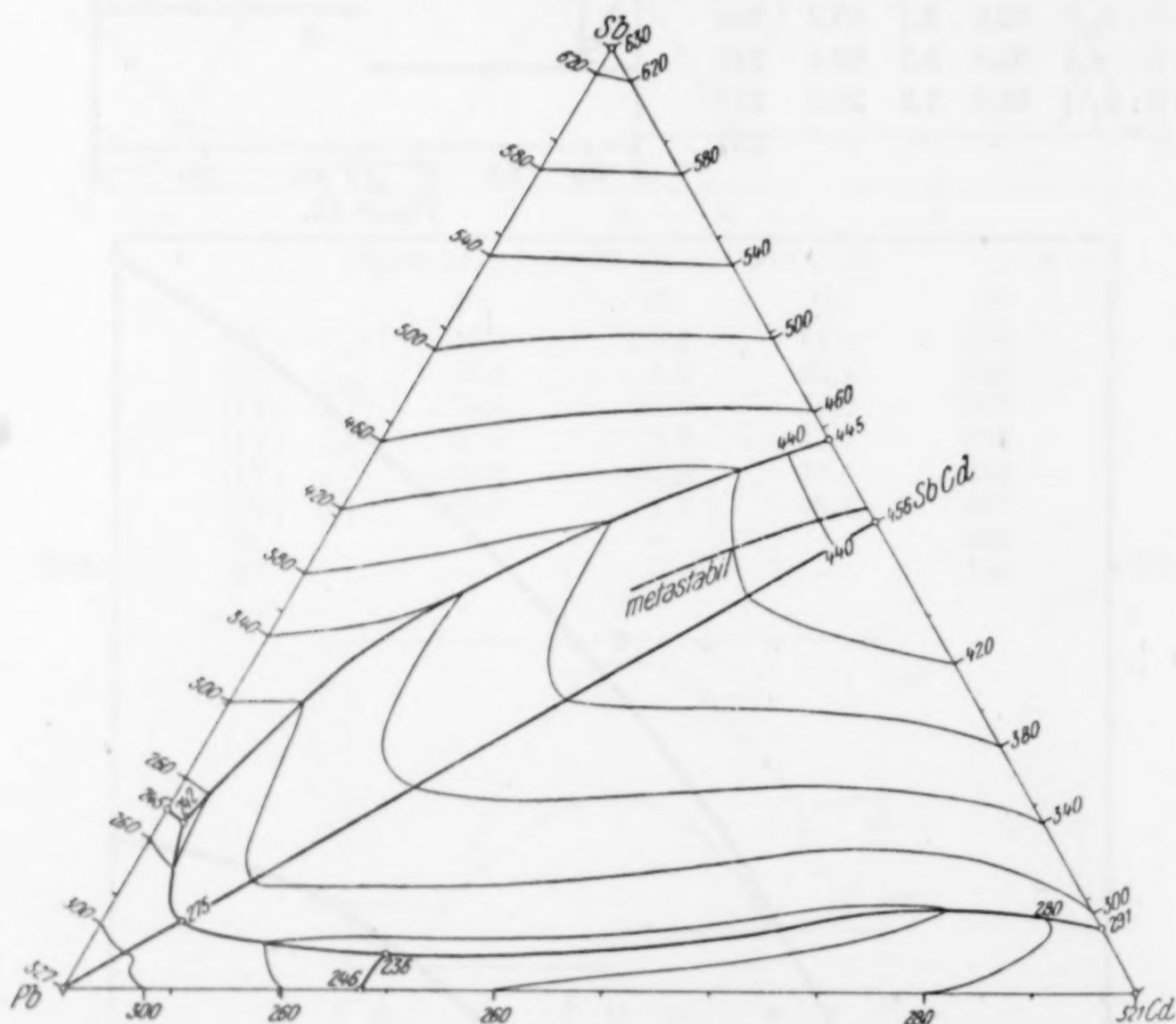
	Pb	Sb	Cd	$t^{\circ}$
(VII; $b_{34}$ )	63,0	3,7	33,3	240
(VII; $\sigma_3$ )	63,0	3,7	33,3	240
(VII; $\sigma_4''$ )	63,0	7,2	29,8	278
B''	—	—	—	237

Figur 13.



Figur 14.

- Fig. 15, Taf. 4, Legierung 60. Primär: Sb (helle Grundmasse).  
 Sekundär: Sb (quadratische Kristalle) + CdSb (grau).  
 Ternär: dunkles Eutektikum B'.
- Fig. 16, Taf. 4, Legierung 57. Primär: CdSb.  
 Sekundär: CdSb + Sb (etwas hellere Kristalle).  
 Ternär: Eutektikum B'.
- Fig. 17, Taf. 4, Legierung 70. Primär: CdSb (große helle Nadeln).  
 Sekundär: CdSb + Pb (einzelne graue Kristalle).  
 Ternär: Eutektikum B'.
- Fig. 18, Taf. 4, Legierung 35. Primär: CdSb (hell).  
 Sekundär: Eutektikum CdSb + Pb.
- Fig. 19, Taf. 4, Legierung 38. Primär: CdSb (große helle Nadeln).  
 Sekundär: CdSb + Cd (kleine verästelte Kristalle).  
 Ternär: dunkles Eutektikum B''.



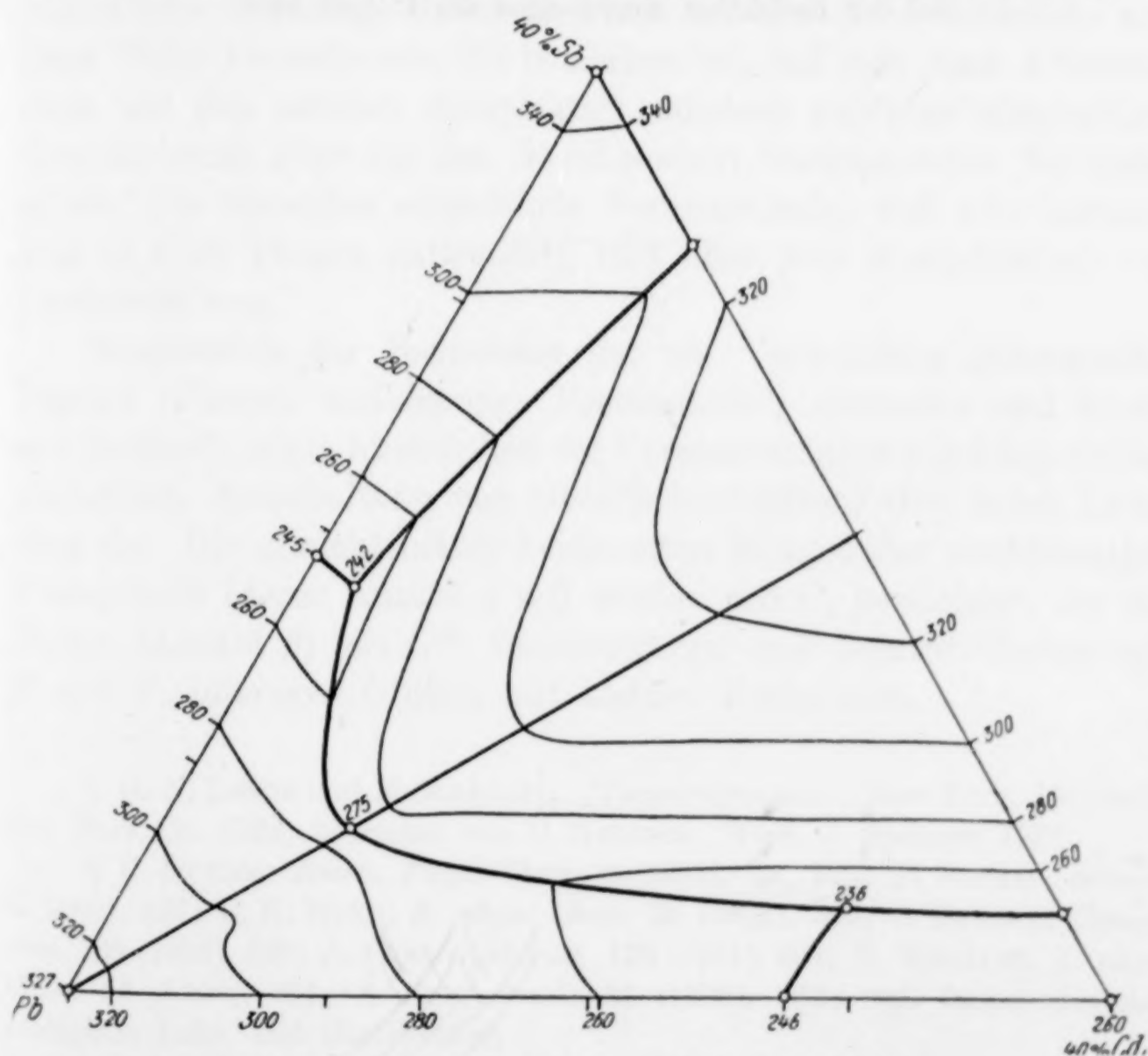
Figur 20. Isothermen und eutektische Linien.

Eine zusammenfassende Übersicht über die Ergebnisse liefern die Figg. 20 und 21, in welche die Isothermen der primären Kristallisationsfläche, ferner die Kurven der sekundären eutektischen Kristallisation und die Lage der ternären Eutektika eingetragen sind. Aus dieser Darstellung geht hervor, daß das gesamte System aus zwei

Teilen besteht, die durch einen quasibinären Schnitt Pb-CdSb getrennt sind, derart, daß in dem einen als feste Phasen nur Sb, Pb und CdSb, im anderen nur Cd, Pb und CdSb beständig sind. Die Zusammensetzung und die Temperaturen des quasibinären sowie der beiden ternären eutektischen Punkte sind der Tab. 2 zu entnehmen.

Tabelle 2.  
Eutektische Punkte.

Feste Phasen	Gewichtsprozent			Atomprozent			Temp. °C
	Pb	Sb	Cd	Pb	Sb	Cd	
Pb, SbCd . . . .	91,3	4,5	4,2	85,6	7,2	7,2	275
Pb, Sb, SbCd . .	87,4	11,3	1,3	80,1	17,7	2,2	242
Pb, Cd, SbCd . .	79,7	2,6	17,7	68,2	3,8	28,0	236



Figur 21. Bleiecke mit den eutektischen Punkten.

Die thermische Feststellung des sekundären und ternären Eutektikums bei den Legierungen 61 und 62, sowie der thermische und mikrographische Nachweis eines Eutektikums bei Legierung 60

(Fig. 15) zeigen die Abwesenheit von Mischkristallen zumindest bei Konzentrationen unter 96 Atomprozent von Blei bzw. Antimon bzw. Cadmium an.

#### **Zusammenfassung.**

Das ternäre System Blei—Antimon—Cadmium wurde thermisch und mikrographisch untersucht. Es wird durch einen pseudobinären Schnitt Pb—CdSb in zwei ternäre Halbsysteme Sb, Pb, CdSb und Cd, Pb, CdSb geteilt. Über die Lage der charakteristischen Punkte gibt Tab. 2 Aufschluß. Bildung von Mischkristallen ist nicht festgestellt worden.

**Wien, Technische Hochschule, Institut für physikalische Chemie.**

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Juni 1928.

## Eine Ableitung der Phasenregel.

Von OTTO REDLICH.

Die folgende Ableitung, die sich aus der Darstellung der GIBBS'schen Phasenregel in der „Thermodynamik“ von LEWIS und RANDALL<sup>1)</sup> entwickelt hat, geht, wie ich glaube, einen mehr direkten Weg als die bisherigen Ableitungen<sup>2)</sup> und läßt daher den gedanklichen Inhalt, insbesondere die Unterscheidung zwischen extensiven und intensiven Größen als wesentliche Grundlage dieses Gesetzes auf eine recht natürliche und klare Weise hervortreten. Zu bemerken ist, daß sich diese Ableitung nicht auf den zweiten Hauptsatz<sup>3)</sup>, sondern auf eine allgemeinere Voraussetzung über die das Gleichgewicht bestimmenden Variablen stützt. Die bisweilen eingeführte Voraussetzung, daß alle Bestandteile in allen Phasen auftreten<sup>4)</sup>, fällt ohne jede Komplikation von vornherein weg.

Hinsichtlich der Bedeutung der zur Verwendung gelangenden Begriffe (Phasen, unabhängige Bestandteile<sup>5)</sup>, extensive und intensive Größen<sup>6)</sup>, sowie hinsichtlich der Voraussetzungen (Gleichgewichtseinstellung, Ausschaltung von Oberflächenkräften) tritt keine Änderung ein. Die gewichtsmäßig bestimmten Mengen der unabhängigen Bestandteile (deren Anzahl  $\alpha$  sei) werden mit  $G_i$  bezeichnet, die der Phasen (Anzahl  $\beta$ ) mit  $G^{(\beta)}$ , Gesamtenergie und Gesamtvolumen mit  $E$  und  $V$ , intensive Größen mit kleinen Buchstaben.

<sup>1)</sup> G. N. LEWIS und M. RANDALL, „Thermodynamik“, New-York, Mc Graw-Hill Book Co. 1923, übersetzt von O. REDLICH, Wien, J. Springer 1927.

<sup>2)</sup> P. DUHEM, *Journ. Phys. Chem.* **2** (1898), 38, 103; P. SAUREL, *ebenda*, **3** (1899), 137; C. H. WIND, *Z. phys. Chem.* **31** (1899), 390; C. RAVEAU, *Compt. rend.* **138** (1904), 621; A. PONSOT, *ebenda*, **138** (1904), 690; N. SCHILLER, *Z. phys. Chem.* **54** (1906), 451; A. BYK, *ebenda* **55** (1906), 250; vgl. ferner die einschlägigen Lehr- und Handbücher.

<sup>3)</sup> Vgl. PH. KOHNSTAMM, „Thermostatik“ I, S. 21; Leipzig, J. A. Barth, 1927.

<sup>4)</sup> Vgl. z. B. KOHNSTAMM, „Thermostatik“ I, S. 153.

<sup>5)</sup> R. WEGSCHEIDER, *Z. phys. Chem.* **43**, 89, 903; *Z. anorg. u. allg. Chem.* **168** (1928), 33.

<sup>6)</sup> LEWIS und RANDALL, „Thermodynamik“, Kap. II.

Die Grundlagen der Beweisführung lassen sich in den folgenden Punkten zusammenfassen:

1. Für die Identität zweier abgeschlossener Systeme, die sich beide im Gleichgewicht befinden, ist die Gleichheit der  $G_i$ , ferner von  $E$  und  $V$  eine notwendige Bedingung.

2. Wir behandeln nur solche Fälle, in denen diese Bedingung auch hinreichend ist und setzen voraus, daß hiermit alle Fälle vollständiger Gleichgewichtseinstellung eingeschlossen sind, bei welchen keine äußeren Kräfte (abgesehen vom Druck der umhüllenden Wand) mitwirken.

Zum Aufbau der Thermodynamik in der sonst üblichen Form genügt die Voraussetzung, daß der Zustand eines *homogenen* Systems durch die  $G_i$ , durch  $E$  und  $V$  im Gleichgewicht bestimmt sei.<sup>1)</sup> Die vorliegende Ableitung gewinnt also die Ausschaltung des zweiten Hauptsatzes dadurch, daß der Geltungsbereich dieser erfahrungsmäßig gestützten Voraussetzung auf heterogene Systeme ausgedehnt wird. In Anbetracht des Umstandes, daß deren Zutreffen für heterogene Systeme in grundsätzlich der gleichen Weise festzustellen ist wie für homogene, ist diese Ausdehnung der grundlegenden Voraussetzung wohl nicht als wesentlicher Nachteil der vorliegenden Ableitung anzusehen.

Eine Verallgemeinerung, die auch Gleichgewichte unter Einwirkung äußerer Kräfte (elektrisches, magnetisches Feld) einschließt<sup>2)</sup>, läßt sich leicht ausführen. Eine besondere, andersartige Behandlung erfordern Systeme, die nur zu einer teilweisen Einstellung des Phasengleichgewichts gelangt sind<sup>3)</sup> (galvanisches Element, System mit halbdurchlässiger Wand usw.).

Zur Erläuterung der Feststellung, daß ein System, welches im schließlichen Gleichgewichtszustand nicht unter Einwirkung äußerer Kräfte steht, durch die  $G_i$ , durch  $E$  und  $V$  vollkommen bestimmt sei, diene folgendes Beispiel: Führt man einer Salzlösung die gleiche Energiemenge einmal in Form von Wärme, ein andermal durch einen elektrischen Strom unter Wasserzersetzung zu, so erhält man verschiedene Endzustände. Es hat jedoch die Voraussetzung der Gleichgewichtseinstellung zum Inhalt, daß ein beliebiger Vorgang entweder überhaupt nicht eintritt oder, etwa durch einen (nach beiden Richtungen wirkenden)

<sup>1)</sup> Vgl. etwa A. LANDÉ, Handb. d. Phys., Bd. IX, S. 282; Berlin, J. Springer 1926.

<sup>2)</sup> TH. W. RICHARDS, *J. Am. Chem. Soc.* **38** (1916), 983; I. A. V. BUTLER, *Proc. Roy. Soc. A*, **112** (1926), 129.

<sup>3)</sup> J. A. BEATTIE, *J. Am. Chem. Soc.* **46** (1924), 2211; E. R. SMITH, *ebenda* **47** (1925), 795; L. GAY, *Journ. chim. phys.* **22** (1925), 127; E. DENINA, *Gazz.* **56** (1926), 357.

Katalysator zum Gleichgewicht gebracht wird. Im obigen Beispiel ist also entweder die Voraussetzung hinsichtlich des Knallgasgleichgewichtes verletzt oder es besteht kein Unterschied zwischen den beiden Endzuständen. In gleicher Weise erledigt sich die Zufuhr von Strahlungsenergie und anderen Energieformen.

3. Die Mengen  $G^{(j)}$  der Phasen sind voneinander unabhängig.

4. Zwischen den  $G^{(j)}$  und allen intensiven Eigenschaften besteht keine Abhängigkeit.

Nun lassen sich die das System vollständig (d. h. hinsichtlich aller extensiven und intensiven Eigenschaften) charakterisierenden Größen  $G_i$ ,  $E$ ,  $V$  in folgender Weise transformieren:

$$G_i = \sum_j G^{(j)} n_i^{(j)}; \quad i = 1, 2, \dots, \alpha; \quad j = 1, 2, \dots, \beta$$

$$E = \sum_j G^{(j)} e^{(j)};$$

$$V = \sum_j G^{(j)} v^{(j)}.$$

Die  $n_i^{(j)}$ ,  $e^{(j)}$ ,  $v^{(j)}$  sind intensive Größen, deren besondere Bedeutung für die vorliegende Ableitung belanglos ist. Da das System durch die in den obigen Gleichungen linksstehenden  $\alpha + 2$  Variablen vollständig bestimmt ist, sind auch von den rechtsstehenden Größen nur  $\alpha + 2$  voneinander unabhängig. Nach (3) können die  $G^{(j)}$  immer unter diese unabhängigen Veränderlichen aufgenommen werden. Zufolge (4) bestehen also zwischen den in den Transformationsgleichungen rechtsstehenden intensiven Größen Abhängigkeiten derart, daß bloß  $\alpha + 2 - \beta$  von ihnen unabhängig sind; aus (2) und (4) folgt dann sofort, daß jede beliebige intensive Eigenschaft durch diese  $\alpha + 2 - \beta$  intensiven Veränderlichen bestimmt ist.

Zur vollständigen Kennzeichnung des Systems sind außer den intensiven noch  $\beta$  wesentlich extensive Größen erforderlich, wobei als wesentlich extensiv solche Variable verstanden sind, welche untereinander und von der Gesamtheit der intensiven Eigenschaften unabhängig sind; häufig wird man, so wie bei der oben durchgeführten Transformation, die Gewichte der Phasen wählen, doch ist diese Wahl nicht notwendig.

Außer den  $\beta$  wesentlich extensiven können (statt intensiver) noch andere extensive Eigenschaften zur vollständigen Charakterisierung des Systems herangezogen werden; umgekehrt darf jedoch die Zahl der extensiven Größen die Zahl  $\beta$  nicht unterschreiten. Wählt man zum Beispiel in der oben durchgeführten Ableitung neben den  $G_i$  als Ausgangsvariable Druck und Volumen an Stelle von Energie und Volumen, so sind die  $G^{(j)}$  nur in  $\alpha + 1$  der entsprechenden Transformationsgleichungen enthalten; für  $\beta > \alpha + 1$  (nonvariantes System) folgt

also aus dieser Ableitung ohne weiteres die bekannte Tatsache<sup>1)</sup>, daß die Mengen der Phasen in einem nonvarianten System durch die  $G_i$  und durch  $V$  nicht bestimmt sind. Ebenso folgt für das monovariante System, daß die Phasenmengen im allgemeinen<sup>2)</sup> dann festgelegt sind, wenn neben den  $G_i$  noch mindestens eine wesentlich extensive Größe gegeben ist.

Herrn Professor Dr. R. WEGSCHEIDER und Herrn Professor Dr. E. ABEL sei auch an dieser Stelle für die gütige Durchsicht des Manuskripts dieser Bemerkung der ergebenste Dank ausgesprochen.

---

<sup>1)</sup> Vgl. P. DUHEM, *J. phys. Chem.* **2** (1898), 103 „Mechanique Chimique“, Bd. 4, S. 295; Paris, A. Hermann 1897; ferner R. WEGSCHEIDER, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **159** (1927), 178.

<sup>2)</sup> Über Ausnahmefälle vgl. R. WEGSCHEIDER, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **159** (1927), 179; *Z. phys. Chem.* **130** (1927), 47.

**Wien, Technische Hochschule, Institut für physikalische Chemie.**

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Juni 1928.

## Nomographische Umrechnung von Gewichtsprozenten in Atomprozente im ternären System.

Von O. REDLICH.

Mit 3 Figuren im Text.

Auf die Bedeutung der Verwendung von Atomprozenten an Stelle von Gewichtsprozenten ist häufig hingewiesen worden; auch wurden schon graphische Methoden für Umrechnung im ternären System<sup>1)</sup> angegeben. Diese Methoden haben sich jedoch nicht eingebürgert, da sie keinen praktischen Vorteil bringen, sobald eine erhebliche Genauigkeit (0,1%) gefordert wird. Durch das im folgenden beschriebene Rechenverfahren, das sich auf nomographische Grundsätze stützt, dürfte sich auch bei hohen Anforderungen an die Genauigkeit ein wesentlicher Gewinn an Zeit und Mühe erzielen lassen, sobald eine größere Zahl von Umrechnungen (einige Dutzend) auszuführen sind. Das Verfahren liefert ein Beispiel für die Vorteile, welche die in den letzten Jahren immer häufiger angewendeten nomographischen Methoden<sup>2)</sup> bei zweckmäßiger Verwendung bieten, und wird vielleicht Anregung zu weiteren Versuchen in dieser Richtung geben können.

Bezeichnet man die Gewichtsprocente in einem ternären System mit  $a, b, c$ , die zugehörigen Atomgewichte mit  $A, B, C$ , die Atomprozente mit  $\alpha, \beta, \gamma$ , so lauten die grundlegenden Beziehungen bekanntlich:

$$\alpha = \frac{100 \frac{a}{A}}{N}; \quad \beta = \frac{100 \frac{b}{B}}{N}; \quad \gamma = \frac{100 \frac{c}{C}}{N}, \quad (1), (2), (3)$$

$$N = \frac{a}{A} + \frac{b}{B} + \frac{c}{C}. \quad (4)$$

<sup>1)</sup> F. HOFFMANN, *Metallurgie* 9 (1912), 133, 324; E. JÄNECKE, *Ebenda* 9 (1912), 320.

<sup>2)</sup> Vgl. z. B. P. LUCKEY, „Nomographie“, Leipzig, Teubner 1918; vgl. auch O. LIESCHE, *Chemische Fabrik* 1928, 228, 241.

Die Berechnung werden wir in zwei Schritten vornehmen, die bei der praktischen Ausführung auf einer gemeinsamen Zeichnung ausgeführt werden. Zunächst werde der Nenner  $N$  berechnet. Der Fig. 1 entnimmt man die Beziehung

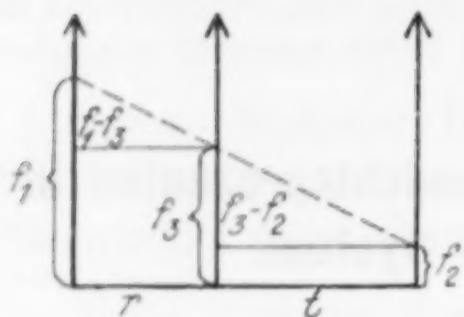


Fig. 1.

$$(f_1 - f_3) : r = (f_3 - f_2) : t$$

oder

$$f_3 = \frac{t}{r+t} f_1 + \frac{r}{r+t} f_2. \quad (5)$$

Die Gleichungen (4) und (5) werden wir nun zur Identität bringen, derart, daß die Achsen von  $f_1$  und  $f_2$  als Skalen für die Gewichtsprocente  $a$  und  $b$  dienen, an der Achse für  $f_3$  jedoch der Nenner  $N$  unmittelbar abgelesen werden kann. Beziehung (4) können wir unter Beachtung von  $c = 100 - a - b$  leicht auf die folgende Form bringen

$$N - \frac{100}{C} = a \left( \frac{1}{A} - \frac{1}{C} \right) + b \left( \frac{1}{B} - \frac{1}{C} \right). \quad (6)$$

Bezeichnen wir mit  $L$  die Länge, die wir den Skalen  $a$  und  $b$  erteilen wollen (Abstand des Endpunktes 100% vom Ursprung 0%), wählen wir ferner die Achsenabstände entsprechend

$$r : t = \frac{1}{\frac{1}{A} - \frac{1}{C}} : \frac{1}{\frac{1}{B} - \frac{1}{C}}, \quad (7)$$

setzen wir schließlich

$$f_1 = \frac{L}{100} \cdot a, \quad (8)$$

$$f_2 = \frac{L}{100} \cdot b, \quad (9)$$

$$f_3 = \frac{\frac{L}{100}}{\frac{1}{A} + \frac{1}{B} - \frac{2}{C}} \cdot \left( N - \frac{100}{C} \right), \quad (10)$$

so sind die Gleichungen (5) und (6) tatsächlich identisch, wie man durch Einsetzen von (7) bis (10) in (5) leicht erkennt. Die Beträge von  $r$  und  $t$  berechnet man aus (7) und der willkürlich zu wählenden Länge  $r+t$ . Aus den Gleichungen (8) bis (10) ersieht man, daß die drei Skalen linear zu teilen sind, was für die Zweckmäßigkeit

des Verfahrens von wesentlicher Bedeutung ist. Der gesuchte Nenner  $N$  ergibt sich aus dem Abschnitt der  $f_3$ -Achse zu

$$N = \lambda f_3 + \frac{100}{C}; \quad (11)$$

$$\lambda = \left( \frac{1}{A} + \frac{1}{B} - \frac{2}{C} \right) \cdot \frac{100}{L}. \quad (12)$$

Der Nullpunkt der  $N$ -Skala liegt also auf der  $f_3$ -Achse in einer Entfernung  $z = -100/\lambda C$  vom Ursprung; der Faktor  $\lambda$  ist für ein gegebenes ternäres System ein für allemal zu berechnen.

Die Einteilung der  $f_3$ -Achse mit einer Skala für  $N$  können wir uns ersparen, wenn wir den zweiten Schritt der Berechnung, entsprechend den Gleichungen (1) bis (3), sofort anschließen.

Der Fig. 2 entnehmen wir

$$v : u = (d - w) : w. \quad (13)$$

Wir formen die Gleichung (1) um:

$$\frac{\alpha - a}{a} = \frac{\frac{100}{A} - N}{N} \quad (14)$$

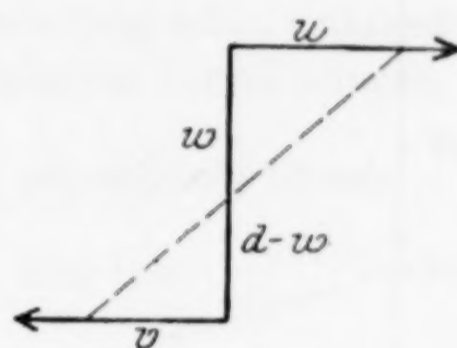


Fig. 2.

und bringen (13) und (14) zur Identität durch die Beziehungen

$$u = \frac{M}{100} \cdot a, \quad (15)$$

$$v = \frac{M}{100} \cdot (\alpha - a), \quad (16)$$

$$w = -N/\lambda, \quad (17)$$

$$d = -\frac{1}{\lambda} \cdot \frac{100}{A}. \quad (18)$$

Wir benützen die  $f_3$ -Achse gleichzeitig als  $w$ -Achse nach Fig. 2 und tragen vom oben erwähnten Nullpunkt  $z$  der  $N$ -Skala eine Gewichtsprozentskala nach rechts auf, wobei wir der Skala die beliebige Länge  $M$  (für 100%) erteilen. Im Abstand  $d$ , dessen Betrag wir nach (18) und (12) ausrechnen, vom Nullpunkt zeichnen wir nach links, im gleichen Maßstab, eine Skala für die gesuchte Differenz  $\alpha - a$  ein. Zur Ermittlung von  $\beta$  und  $\gamma$  benützen wir dieselbe Skala auf der  $u$ -Achse und brauchen bloß zwei neue Skalen für  $\beta - b$  und  $\gamma - c$  im entsprechenden Abstand eintragen.

Als Anwendungsbeispiel sei das System Blei-Antimon-Magnesium angeführt, dessen Untersuchung im unten genannten Institut den Anlaß zur Ausarbeitung des vorliegenden Rechenverfahrens gegeben hat. Die Länge aller Skalen für die Gewichtsprocente wurde mit 500 mm festgesetzt, so daß 0,1% gleich  $\frac{1}{2}$  mm noch abgelesen

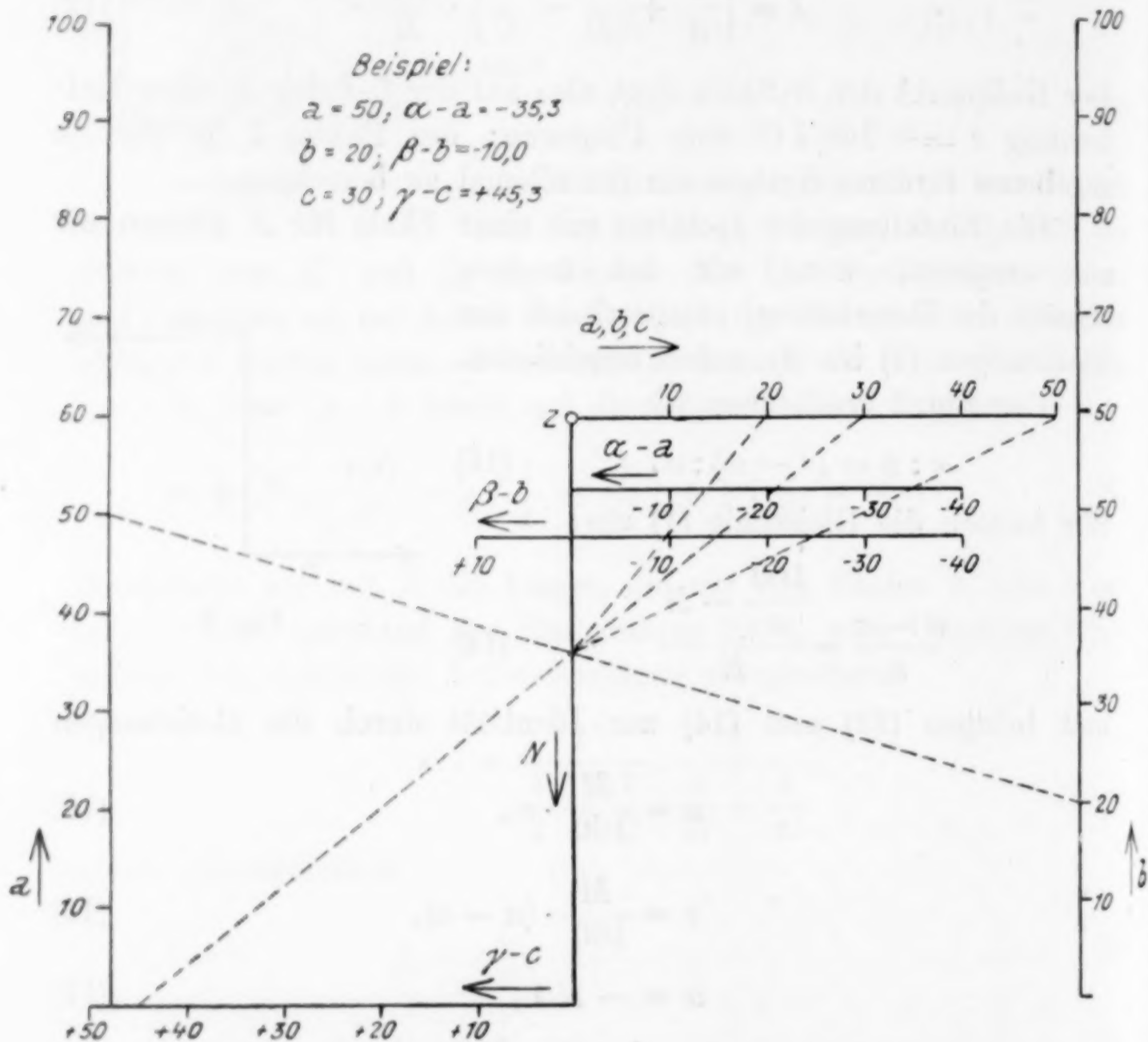


Fig. 3. Nomogramm für das System PbSbMg (Maßstab 1 : 5).

werden kann; die Daten sind aus der folgenden Zusammenstellung zu ersehen:

$$\begin{aligned} A &= 207,2; \quad B = 121,8; \quad C = 24,32. \\ L &= M = r + t = 500 \text{ mm.} \\ r &= 237,8 \text{ mm}; \quad t = 262,2 \text{ mm.} \\ -\lambda &= 0,01384; \quad -z = 297,1 \text{ mm.} \\ d_A &= 34,9 \text{ mm}; \quad d_B = 59,3 \text{ mm}; \quad d_C = 297,1 \text{ mm.} \end{aligned}$$

Die Anordnung der Skalen sowie die graphische Ausrechnung eines bestimmten Beispiels ( $a = 50\%$ ;  $b = 20\%$ ;  $c = 30\%$ ;  $\alpha = 14,7\%$ ;

$\beta = 10,0\%$ ;  $\gamma = 75,3\%$ ) ist der Fig. 3 zu entnehmen. Für die  $u$ -Skala genügt eine Ausdehnung von 0 bis  $50\%$ .

Das gewählte System stellt insofern einen extremen Fall vor, als der Unterschied zwischen den Atomgewichten besonders groß ist. Liegen die Atomgewichte der drei Elemente weniger weit auseinander, so wird man, bei gleicher Genauigkeit, die Skalenlänge  $M$  beibehalten, die Länge  $L$  jedoch kleiner wählen, da sonst  $z$  einen unbequem hohen Wert erhält; dabei hat man den Vorteil, daß man auch  $r + t$  kleiner wählen kann, so daß die Zeichenfläche verringert wird. Selbstverständlich kann man alle Maße herabsetzen, wenn man sich mit einer geringeren Genauigkeit zufrieden geben kann. Zu bemerken ist ferner, daß sich die Achsen durchaus nicht unter rechtem Winkel schneiden müssen, doch dürfte die Verwendung schiefwinkliger Achsensysteme im gegebenen Fall keinen wesentlichen Vorteil bringen.

**Wien, Technische Hochschule, Institut für physikalische Chemie.**

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Juni 1928.

## Quantitative Bestimmung von Kohlenwasserstoffdämpfen in der Luft durch aktive Kohle.

Von E. POSNER.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Adsorption von Kohlenwasserstoffen an aktiver Kohle näher untersucht und auf die Bestimmung der Dämpfe dieser Verbindungen in der Luft angewandt. Die Theorie der Methode findet man bei MECKLENBURG<sup>1)</sup>, frühere empirische Ergebnisse bei GRODZOWSKI<sup>2)</sup> und besonders bei KLÜTSCHAREFF.<sup>3)</sup>

Die angewandte Apparatur bestand aus einer Pumpe, die die Luft durch einen Kohlenwasserstoffverdampfer, vier U-Röhren mit Ätznatron, zwei U-Röhren mit aktiver Kohle und eine Gasuhr ansaugte. Vor dem ersten Rohr war noch eine horizontale Röhre mit Watte eingeschaltet. Ätznatron diente zum Trocknen der Luft und zur Absorption der Kohlensäure. Es wurde vorher zusammengeschmolzen und in Stücke von Erbsengröße zerteilt. Versuche mit Luftproben, die bei 12—26° auf 100% relative Feuchtigkeit gebracht wurden, zeigten, daß die Trocknung mit Ätznatron eine genügende war (Kontrolle durch Einschalten zur Gewichtskonstanz gebrachten Kohleröhren), die Absorption der Kohlensäure beim Durchleiten von 60 Liter Luft in einer Stunde, mit etwa 40 mg CO<sub>2</sub> im Liter (Kontrolle mit Barytwasser) eine vollständige.

Die Ergebnisse unserer Arbeit beweisen, daß Ätznatron keine merklichen Mengen von Kohlenwasserstoffen bindet. Vor CaCl<sub>2</sub> und P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> hat Ätznatron den Vorzug, saure Gase zu absorbieren.

Zur Absorption von basischen Gasen können die im geraden Röhrchen befindlichen 2,5 mg Watte mit Salzsäure befeuchtet werden. Trockene Watte adsorbiert gar keine, feuchte Watte jedenfalls sehr wenig Kohlenwasserstoffe.

Die Kohleröhren enthielten 4—9 g aktivierter Kohle, die von Staub befreit war. Es wurde Kohle von zwei Arten verwandt:

<sup>1)</sup> W. MECKLENBURG, *Z. Elektrochem.* 31 (1925), 488.

<sup>2)</sup> M. K. GRODZOWSKI, *Luftanalyse in gewerblichen Räumen* (russ.), S. 118.

<sup>3)</sup> L. A. KLÜTSCHAREFF, *Arbeiten des Sanitären Instituts Moskau*, Heft 1, S. 187 (1926).

„ZELINSKY-Kohle“ und „BAYER A. K. H.“ Die Körner hatten in beiden Fällen 1—3 mm im Durchmesser und 4—7,5 mm Höhe.

Als Versuchsstoffe dienten verschiedenartige Kohlenwasserstoffe (Grenzkohlenwasserstoffe, Naphtene, ungesättigte, aromatische, hoch- und tiefsiedende). Es wurden ausprobiert Hexan, Dimethylcyclohexan, Hexamethylen, Benzol, Benzin ( $D = 0,7186, 0,7511$ ), Kerosin ( $D = 0,8211$ ), Leichtöl von der pyrogenen Naphthazerlegung, Gemisch aus  $\frac{8}{9}$  Vol. verschiedener Fraktionen des Leichtöls ( $\frac{4}{9}$  Vol. der leichtesten Fraktion, die  $< 75^\circ$  siedet,  $\frac{2}{9}$  Vol. Benzol,  $\frac{2}{9}$  Vol. Toluol) mit  $\frac{1}{9}$  Vol. eines Kerosindestillats. (In Tabelle 1 einfach mit „Gemisch“ bezeichnet.)

Benzin enthält nach GURWITSCH<sup>1)</sup> Grenzkohlenwasserstoffe und Naphtene, Leichtöl nach DOBRJANSKY<sup>2)</sup> gelöstes Propylen, Butylen usw., weiterhin Amylene, Pentane, Benzol, Toluol, Xylol, ihre Homologen und andere Kohlenwasserstoffe.

Vor den Bestimmungen wurde durch die Apparatur reine Luft durchgesaugt, bis die Kohleröhren Gewichtskonstanz zeigten. Dies trat nach 6—12 Stunden ein, wenn die Kohle vorher nicht getrocknet war; nach 6 Stunden Trocknen bei  $150^\circ$  waren 3 Stunden Luftdurchleiten zur Erreichung der Gewichtskonstanz ausreichend.

Als Verdampfer diente eine vertikale Röhre, in die unten ein kleines Röhrchen mit abgemessener Kohlenwasserstoffmenge eingeführt wurde. Der Verdampfer wurde vor und nach dem Durchleiten einer abgemessenen Luftmenge gewogen.

Die Geschwindigkeit des Luftdurchleitens wurde entsprechend den Daten von LEVENSON und BLINKOW<sup>3)</sup> gewählt, die in der Luft von Fabrikräumen in Baku bisweilen einige Zehntel Milligramm Kohlenwasserstoffe im Liter feststellen konnten. Es wurden stets 60 Liter pro Stunde durchgesaugt; man mußte also mit 0,2 mg Kohlenwasserstoffe im Liter 12 mg Gewichtszunahme der Kohleröhren erwarten. Viel größere Sauggeschwindigkeit wurde zunächst vermieden, weil nach MECKLENBURG (l. c.) die „tote Schicht“ in dem Absorptionsrohr durch die Gleichung

$$h = \text{const. } v^{1-n}$$

<sup>1)</sup> L. GURWITSCH, „Wiss. Grundlagen der Erdölverarbeitung“ Berlin 1924, S. 175.

<sup>2)</sup> A. F. DOBRJANSKY, „Pyrogene Naphthazerlegung“ (russ.) Petrograd 1922, S. 115.

<sup>3)</sup> W. E. LEVENSON und M. J. BLINKOW, Vortrag auf dem Kongreß für gewerbliche Sicherheit und Hygiene, Moskau 1927.

bestimmt wird, wo  $h$  die Länge der Schicht,  $v$  die Sauggeschwindigkeit und  $n$  eine Konstante bedeutet, für die Werte von 0,5—1,0 gefunden werden. (MECKLENBURG fand, auf Grund der Versuche von KUBELKA,  $n = 0,5$ .)

Nach beendeter Vorbereitung betrugen Gewichtsschwankungen der Kohleröhren bei 1-stündigem Luftdurchleiten im Mittel weniger als  $\mp 1$  mg, selten über 2 mg, und nur in einem Fall von 129 über 3 mg.

Man durfte also, bei vollständiger Absorption der Kohlenwasserstoffe in einer U-Röhre, auf genaue Analysenresultate hoffen, wenn der Kohlenwasserstoffgehalt der Luft nicht weniger als 0,2 mg im Liter betrug.

Folgende Tabelle 1 enthält die Analysenergebnisse.

Tabelle 1.  
ZELINSKY-Kohle.

Ver- such Nr.	Absorbierter Stoff	Ver- dampft mg	Gewichtsänderung		1 + 2	Gehalt im Liter Luft	
			Rohr 1	Rohr 2		ber.	beob.
1	Hexan	47,5	+ 46,6	(+ 2,0)	46,6	0,79	0,78
2	"	110,5	+ 100,7	(+ 0,5)	100,7	1,84	1,68
3	Benzol	26,1	+ 25,6	(+ 0,2)	25,6	0,43	0,43
4	Benzin $D=0,7186$	48,0	+ 46,2	(- 0,3)	46,2	0,80	0,77
5	"	36,4	+ 36,4	(+ 2,2)	36,4	0,61	0,61
6	Dimethylcyclohexan	6,8	+ 6,7	(- 0,2)	6,7	0,11	0,11
7	"	7,7	+ 8,1	(+ 0,6)	8,1	0,13	0,14
8	"	19,6	+ 18,0	(- 0,9)	18,0	0,33	0,30
9	Leichtöl	25,8	+ 26,3	(+ 1,0)	26,3	0,43	0,44
10	"	56,6	+ 54,1	(- 2,0)	54,1	0,94	0,90
11	„Gemisch“	83,4	+ 79,0	(+ 1,0)	79,0	1,39	1,31
12	"	34,5	+ 31,7	(+ 3,0)	31,7	0,575	0,53
13	Benzin $D=0,7511$	64,6	+ 53,2	+ 10,7	63,9	1,08	1,06
14	Hexamethylen	58,3	+ 44,7	+ 16,9	61,6	0,97	1,03
15	Kerosin	25,0	+ 5,9	+ 19,6	25,5	0,41	0,42
16	„Gemisch“	332,0	+ 172,1	+ 155,2	327,3	5,53	5,45

Kohle „BAYER A.K.H.“

1	Hexamethylen	60,5	+ 57,6	(+ 0,1)	57,6	1,01	0,96
2	Benzol	124,0	+ 121,1	(- 0)	+ 121,1	2,07	2,02
3	Dimethylcyclohexan	12,2	+ 12,3	(- 0,9)	+ 12,3	0,202	0,205
4	Benzin $D=0,7511$	33,9	+ 32,3	(- 0,2)	+ 32,3	0,57	0,54
5	Leichtöl	55,2	+ 54,3	(+ 0,5)	+ 54,3	0,92	0,90

Wie aus der Tabelle ersichtlich, wurden einmal statt 1,84 nur 1,68 mg im Liter gefunden; sonst war die Übereinstimmung gut. Zwischen 0,1 und 5,5 mg/Liter zeigt sich keine Abhängigkeit der Vollständigkeit der Adsorption von der Konzentration und von der Art der adsorbierten Kohlenwasserstoffe. Man sieht aus der Tabelle,

wie die Adsorption zuerst vollständig in der ersten Röhre erfolgt, und dann (ab Versuch 13) auf die zweite übergreift.

Die sauren Dämpfe stören bei der Bestimmung, wie erwähnt, nicht, da sie vom NaOH zurückgehalten werden, die Menge des letzteren kann nötigenfalls erhöht werden, da es die Kohlenwasserstoffe nicht im störenden Maße absorbiert.

Wenn basische Dämpfe vorhanden sind, kann die Watte im horizontalen Rohr mit HCl befeuchtet werden. Es wurden Kontrollversuche gemacht, bei denen durch einen Dreiweghahn die Luft vor dem Eintritt in die Apparatur einerseits den „Verdampfer“ mit dem oben erwähnten „Gemisch“, andererseits einen Kaliapparat oder Erlenmeyerkolben mit Anilin passierte. Folgende Tabelle enthält die Ergebnisse.

Tabelle 2.

Vers. Nr.	HCl $D =$	Verdampft		Adsorbiert in Kohle mg	Kohlenwasserstoffgehalt	
		Anilin mg	Gemisch mg		ber.	beob.
1	1,02	—	33,8	33,0	0,56	0,55
2	1,02	101,8	26,0	57,9	0,43	0,965
3	1,02	25,3	28,6	32,8	0,48	0,55
4	1,02	25,1	64,7	69,8	1,08	1,16
5	1,02	9,7	83,6	76,3	1,33	1,27
6	1,02	2,4	60,1	57,9	1,00	0,965
7	1,02	20,5	102,9	98,8	1,715	1,61
8	1,02	32,9	65,8	61,3	1,10	1,02
9	1,14	—	78,1	74,1	1,30	1,25
10	1,14	26,6	77,9	79,1	1,30	1,32
11	1,11	12,0	56,3	58,9	0,94	0,98

Das „Gemisch“ wurde für diese Versuche gewählt, da wegen seines Reichtums an ungesättigten Kohlenwasserstoffen die Gefahr einer Reaktion mit HCl hier am größten war.

Die Zahlen der Tabelle 2 zeigen (vgl. Nr. 1 mit Nr. 6 und 9, sowie besonders Nr. 1 und Nr. 9 mit Nr. 11 und 12 in Tabelle 1), daß die mit HCl befeuchtete Watte keinen schädlichen Einfluß auf die Kohlenwasserstoffe hat. Die Absorption des Anilins in HCl war in allen Fällen, bis auf Nr. 2, vollständig genug. Die Ursache des schlechten Ergebnisses in diesem einen Fall muß noch näher untersucht werden; man muß die notwendige Länge und den Durchmesser des feuchten Wattebausches, die Menge und Konzentration der Säure näher studieren.

Beimengungen von neutralen Gasen dürfen die Bestimmung nicht stören, wenn es sich um Gase mit tiefen kritischen Tempera-

turen handelt. Es wurden Kontrollversuche mit CO (aus Ameisen- und Schwefelsäure dargestellt) und mit CH<sub>4</sub> (nach GLADSTONE und TRIBE<sup>1)</sup> aus CH<sub>3</sub>J dargestellt) ausgeführt:

Versuch Nr.		Versuchs- dauer	Gas eingeführt cm <sup>3</sup>	Konz. (mg im Liter Luft)	Änderung des Kohle- gewichts mg
1	CO	16 Min.	44	3,4	+ 0,1
2	CO	7 "	44	7,9	- 0,4
3	CH <sub>4</sub>	1 Stunde	120	1,4	- 0,1

Die Gase wurden durch einen Hg-Verschluß (CO) bzw. einen Wasserverschluß (CH<sub>4</sub>) in den Luftstrom eingeführt.

Kleine Mengen neutraler tiefsiedender Gase stören also bei der Kohlenwasserstoffbestimmung nicht. Anders ist es selbstverständlich, wenn die Luft leicht kondensierbare neutrale Stoffe enthält.

#### Zusammenfassung.

Aktive Kohle kann zur quantitativen Bestimmung der Kohlenwasserstoffdämpfe in der Luft dienen, unabhängig von den physikalischen Eigenschaften und der chemischen Natur dieser Dämpfe. Gase, wie CO und CH<sub>4</sub>, stören die Bestimmung nicht, saure Dämpfe können durch NaOH, basische durch HCl zurückgehalten werden. Die Vorbereitung der Apparatur dauert etwa 20 Stunden, die Bestimmung selbst 1 Stunde, bei 0,2 mg Dampf und mehr in 1 Liter Luft und bei einer Sauggeschwindigkeit von 60 Liter/Stunden.

Dem Vorstand des Laboratoriums, Herrn A. M. TSCHERNIKOFF, der mir die Möglichkeit gab, dieser Arbeit meine Dienstzeit zu widmen, möchte ich auch hier meinen Dank aussprechen.

<sup>1)</sup> L. VANINO, *Präparative Chemie* 2 (1923), 1.

*Baku, Forschungslaboratorium des Volkskommissariats für Arbeit der A. S. S. R.*

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Mai 1928.

## Über neuartige Mischkristalle. IX.

Von D. BALAREW.

Experimenteller Teil mit R. KAISCHEW und B. SREBROW.

Mit 3 Figuren im Text.

**Inhalt:** Die Eigentümlichkeiten der Adsorptionsverbindungen heteropolarer Kristallsalze. Aufgelöste starke Elektrolyte. HABER'sche Annahme. Die Natur des Systems  $\text{BaSO}_4 \cdot \text{KMnO}_4$ . Bemerkung über die II. Mitteilung von GRIMM und WAGNER über neuartige Mischkristalle. Die HAHN'sche Fällungsregel. Die TAMMANN'sche Theorie der Halbdurchlässigkeit. Zusammenfassung.

Man nimmt heute an, daß die Kräfte, die die Adsorption an der Grenzfläche Gas-fest und flüssig-fest bestimmen, ein und dieselbe Natur wie die Kräfte haben, die die Bildung der chemischen Verbindung bestimmen. Nach FREUNDLICH<sup>1)</sup> ist es nicht ausgeschlossen, daß ein Übergang zwischen den WERNER'schen und den Adsorptionsverbindungen, also auch zwischen den Kräften, die die Bildung der beiden Arten von Verbindungen bestimmen, existiert. In einer in bei letzten Zeit erschienenen Arbeit<sup>2)</sup> über die Oberflächenkräfte der heteropolaren Kristallgittern nehmen K. FAJANS und K. v. BECKERETH die HABER'sche Auffassung<sup>3)</sup> an, daß die Absorption von dem Anteil der Teilvalenzen bestimmt ist. Also könnte man heute über die Adsorptionsverbindungen und ihre Eigentümlichkeiten sprechen.

In meinen bisherigen Publikationen über neuartige Mischkristalle<sup>4)</sup> habe ich eine große Zahl von Tatsachen angegeben, die dafür sprechen, daß das Wachsen einiger Kristalle — des  $\text{BaSO}_4$ , des  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , des  $\text{CuS}$  — bei Anwesenheit von bestimmten Elektrolyten —  $\text{K}_2\text{SO}_4$  bzw.  $\text{FeCl}_3$  bzw.  $\text{ZnS}$  — auf solche Art und Weise vor sich gehen kann, daß die auf der Oberfläche des wachsenden Kristalls adsorbierten Elektrolyten sich in seinem Inneren einschließen und dadurch sich fixieren können. Durch das Studieren dieser Einschlüsse haben wir übrigens eine Möglichkeit, die Gesetze der Adsorption eines aufgelösten Elektrolyten auf der Oberfläche eines heteropolaren Salzkristalles

<sup>1)</sup> FREUNDLICH, Kapillarchemie 1922, S. 318.

<sup>2)</sup> K. FAJANS und K. v. BECKERETH, Z. phys. Chem. 97 (1921), 478.

<sup>3)</sup> F. HABER, Z. Elektrochem. 20 (1914), 521.

<sup>4)</sup> Z. anorg. u. allg. Chem. 156 (1926), 301; 162 (1927), 344; 163 (1927), 141; 165 (1927), 193; 167 (1927), 237; 168 (1927), 154, 292; 169 (1928), 252; Z. analyt. Chem. 72 (1927), 303.

zu beleuchten und dadurch die Eigentümlichkeiten der entsprechenden Adsorptionsverbindungen zu erkennen.

Von dieser Möglichkeit ausgehend, habe ich in diesem Beitrag versucht, die Eigentümlichkeiten der in Frage kommenden Adsorptionsverbindungen zu studieren, um danach das System  $\text{BaSO}_4$ - $\text{KMnO}_4$  von einem allgemeinen Standpunkt zu beleuchten.

**Die Eigentümlichkeiten der Adsorptionsverbindungen heteropolarer Kristallsalze. Aufgelöste starke Elektrolyte.**

Aus dem Text dieser Arbeit wird es klar werden, daß die in Frage kommenden Adsorptionssysteme sich wesentlich von den z. B. Kohle-Gas oder Kristallsalz-hydrophile Kolloide-Adsorptionssystemen unterscheiden. In diesem Beitrag werden nur die Eigentümlichkeiten der Adsorptionsverbindungen heteropolare Kristallsalze aufgelöste starke Elektrolyte betrachtet und der Kürze halber werden in dem Text diese Verbindungen kurz als Adsorptionsverbindungen bezeichnet.

Einige von den Eigentümlichkeiten der Adsorptionsverbindungen sind schon in meinen früheren Beiträgen zu dieser Frage angegeben, andere gebe ich in diesem Beitrage, weitere finden wir in der Literatur angegeben. Wenn wir alle diese Eigentümlichkeiten systematisieren, so bekommen wir folgendes Bild:

I. In gegebenen Grenzen der Bedingungen des Fällens entsteht nur eine Adsorptionsverbindung, trotzdem daß in der Lösung Ionen vorhanden sind, die auch als andere Adsorptionsverbindung gefällt werden könnten.

In der Tabelle 1 sind die Fälle angegeben — aus meinen früheren Mitteilungen —, welche diese Behauptung bestätigen.

Tabelle 1.

In gegebenen Grenzen der Bedingungen des Fällens enthält ein Niederschlag von  $\text{BaSO}_4$ ,

der	$\text{K}_2\text{SO}_4$	enthält, kein	$\text{BaCl}_2$	und umgekehrt
„	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	„	$\text{BaCl}_2$	„
„	$\text{Li}_2\text{SO}_4$	„	$\text{BaCl}_2$	„
„	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	„	$\text{BaCl}_2$	„
„	$\text{CaSO}_4$	„	$\text{BaCl}_2$	„
„	$\text{K}_2\text{SO}_4$	„	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	„

In gegebenen Grenzen der Bedingungen enthält ein Kristall aus einer Mutterlauge, die  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaNO}_3$  enthält, von  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeCl}_3$  kein  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ .

KÜSTER und THIEL<sup>1)</sup> haben festgestellt, daß beim Fällen in der Kälte einer Lösung von  $\text{BaCl}_2 \cdot \text{FeCl}_3$  ein Niederschlag von

<sup>1)</sup> KÜSTER und THIEL, *Z. anorg. Chem.* **21** (1893), 73; auch C. MEINEKE *Z. analyt. Chem.* **38** (1899), 209, 351.

$\text{BaSO}_4$  entsteht, der kein Eisen und viel  $\text{BaCl}_2$  enthält, während seit langer Zeit bekannt ist, daß beim Fälln einer  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeCl}_3$ -Lösung in der Hitze mit einer  $\text{BaCl}_2$ -Lösung das gefällte  $\text{BaSO}_4$  große Mengen von  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  und kein  $\text{BaCl}_2$  enthält. Also wenn der Niederschlag  $\text{BaCl}_2$  enthält, enthält er kein  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  und umgekehrt.

Ich habe noch folgende Versuche gemacht:

Zu einer Lösung mit bekannter Konzentration von gegebenem Alkalichlorid wurden tropfenweise aus 2 Büretten unter beständigem Umrühren mit einem elektrischen Rührer n/1- $\text{BaCl}_2$  und n/1-Alkalisulfatlösung gefällt. Der Niederschlag wurde filtriert und vielfach gewaschen. Von Zeit zu Zeit wurden Mengen von demselben genommen und qualitativ untersucht. Das K, Na und Li wurde durch Flammenfärbung nachzuweisen gesucht, das  $\text{NH}_4$  durch Calcinierung des Niederschlages im geschlossenen Raum in einem Luftstrom und durch Durchleiten der Luft durch Wasser.

Bei den letzten 3 Versuchen wurde das Ausfällen durch freie Diffusion ausgeführt.

Die Resultate der beiden Gruppen dieser Versuche sind in der Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2.

Die äußere Flüssigkeit	Die eine Lösung	Die zweite Lösung	Der Niederschlag enthält
10% KCl	n/1- $\text{BaCl}_2$ , die 10% KCl enthält	n/1- $\text{LiSO}_4$ , die 10% KCl enthält	kein Li, nur K
8% LiCl	n/1- $\text{BaCl}_2$	n/1- $\text{K}_2\text{SO}_4$	kein Li, nur K
10% KCl	n/1- $\text{BaCl}_2$	n/2- $\text{Na}_2\text{SO}_4$	kein Na, nur K
10% NaCl	n/1- $\text{BaCl}_2$	n/1- $\text{K}_2\text{SO}_4$	K und Na
0,5% KCl u. 0,5% NaCl		n/1- $\text{K}_2\text{SO}_4$ , die 0,5% NaCl und 0,5% KCl enthält	K und Na
	n/1 $\text{BaCl}_2$ , die 0,5%-KCl und 0,5%-NaCl enthält		
10% $\text{NH}_4\text{Cl}$	n/1 $\text{BaCl}_2$	n/1- $\text{Li}_2\text{SO}_4$	kein $\text{NH}_4$ , nur Li
10% $\text{NH}_4\text{Cl}$	n/1 $\text{BaCl}_2$	n/1- $\text{Na}_2\text{SO}_4$	kein $\text{NH}_3$ , nur Na
1000 cm <sup>3</sup> Wasser	11 cm <sup>3</sup> n/2- $\text{BaCl}_2$ + 11 cm <sup>3</sup> n/2 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	22 cm <sup>3</sup> n/2- $\text{H}_2\text{SO}_4$	kein $\text{BaCl}_2$
2% $\text{HNO}_3$	n/1- $\text{BaCl}_2$	n/1- $\text{H}_2\text{SO}_4$	kein $\text{BaCl}_2$ , nur $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$
5% $\text{HNO}_3$	n/1- $\text{BaCl}_2$	n/1- $\text{H}_2\text{SO}_4$	kein $\text{BaCl}_2$

Diese Resultate zeigen, daß in gegebenen Grenzen der Bedingungen des Fällens, falls auf der Oberfläche des  $\text{BaSO}_4$  ein Alkalisulfat bzw. ein Bariumsalz adsorbiert ist, sich auf dieselbe kein anderes Alkalisulfat bzw. Bariumsalz adsorbiert. Diese Resultate unterstützen also auch vollkommen die Eigentümlichkeiten unter 1.

Die Adsorption von Sulfaten und Bariumsalzen auf die Oberfläche der  $\text{BaSO}_4$ -Kristalle (Tabelle 1 und 2) ist

im allgemeinen vom Standpunkt der PANETH'schen Regel<sup>1)</sup> aus erklärbar und stellt neben den Resultaten von FAJANS und BEKERETH<sup>2)</sup> eine weitere Unterstützung dieser Regel dar. Die Sulfate und Bariumsalze werden dabei adsorbiert, da das  $\text{SO}_4^{--}$  aus der Lösung mit dem  $\text{Ba}^{++}$  des Kristallgitters des  $\text{BaSO}_4$  bzw. das  $\text{Ba}^{++}$  der Lösung mit dem  $\text{SO}_4^{--}$  des Kristallgitters des  $\text{BaSO}_4$  schwer lösliche Verbindungen bilden. Die in der Tabelle 2 angegebenen Resultate meiner Versuche ergänzen aber die Auffassung von FAJANS über die Oberflächenkräfte bei heteropolaren Kristallgittern in folgendem Sinne:

Nach den bisherigen Erfahrungen über die Adsorption von 2 Stoffen, z. B. Gasen auf einer Adsorbens-Kohle<sup>3)</sup> müßte in unserem Falle bei der Veränderung der Konzentration zweier Alkalisalze bzw. Bariumsalze in der Mutterlauge im allgemeinen eine ununterbrochene Veränderung der Mengen der auf der  $\text{BaSO}_4$ -Oberfläche adsorbierten fremden Salze, z. B.  $\text{K}_2\text{SO}_4$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , erwarten lassen. Meine Resultate haben aber gezeigt, daß in gegebenen Grenzen der Veränderung der Konzentration die Adsorption nur des einen der beiden Salze stattfindet.

II. Die in der Tabelle 1 angegebenen  $\text{BaSO}_4$ -Adsorptionsverbindungen kann man als Verbindungen zwischen den Ionen des Gitters von  $\text{BaSO}_4$  und den Ionen des adsorbierten z. B.  $\text{K}_2\text{SO}_4$  auffassen, welche Adsorptionsverbindungen die Eigentümlichkeit I besitzen, aber nicht das Verhalten des festen adsorbierten Sulfates zeigen.

Dafür spricht meine Beobachtung, daß das adsorbierte Salz sich beim Kristallisieren auf der Oberfläche des Adsorbens nicht orientiert. Die Versuche wurden mit ganz durchsichtigem Baryt gemacht. Auf der Oberfläche der Kristalle des letzteren orientierten sich die  $\text{K}_2\text{SO}_4$ -,  $\text{Rb}_2\text{SO}_4$ - und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Kristalle gar nicht; sie kristallisieren in allen möglichen Richtungen.

III. Bei der Entstehung und überhaupt für das Existieren der Adsorptionsverbindungen ist ein Anteil von Wasser immer notwendig.

So habe ich z. B. festgestellt, daß bei der Entstehung der in der Tabelle 3 angegebenen Adsorptionsverbindungen sich in dem Innern der Kristalle auch Wasser einschließt.

<sup>1)</sup> F. PANETH, *Z. phys. Chem.* **89** (1915), 513.

<sup>2)</sup> K. FAJANS und K. VON BEKERETH, l. c.

<sup>3)</sup> R. LORENZ und E. WIEDBRAUCK, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **135** (1924), 24; **143** (1925), 268.

Tabelle 3.

$\text{BaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$	$\text{BaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CaSO}_4 \dots$ bis 1,2 % $\text{H}_2\text{O}$
$\text{BaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$	$\text{BaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{SrSO}_4$
$\text{BaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Li}_2\text{SO}_4$	$\text{BaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{BaCl}_2 \cdot \text{HCl}$
$\text{BaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$\text{BaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{KMnO}_4 \dots$ bis 1,5 % $\text{H}_2\text{O}$
	$\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{FeCl}_3$

Dabei wurde noch festgestellt (VI. und VIII. Beitrag), daß der größeren Menge ein und desselben adsorbierten Salzes im allgemeinen eine größere Menge von eingeschlossenem Wasser entspricht. Das sieht man besonders klar aus den Kurven der Fig. 1, VIII. Beitrag. Nach dieser Kurve muß ein reines Sulfat in Kristallen kristallisieren, die frei von eingeschlossenem Wasser sind.

Bei entsprechendem gleichen Gehalt von verschiedenem adsorbierten Salz ist der Wassergehalt in dem  $\text{BaSO}_4$ -System verschieden. So z. B. sind in der Tabelle 4 die Wasser- $\text{K}_2\text{SO}_4$ - bzw. Wasser- $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Gehalte angegeben, welche aus der Tabelle 1, VI. Beitrag ausgezogen sind. Die Bedingungen des Fällens sind dabei für alle Systeme vergleichbar.

Tabelle 4.

1,92% <sub>0</sub>	Gewichtverlust bei Calcinierung entspricht	5,71% <sub>0</sub>	$\text{K}_2\text{SO}_4$ -Gehalt
0,92% <sub>0</sub>	„ „ „ „	2,29% <sub>0</sub>	„
3,19% <sub>0</sub>	„ „ „ „	6,25% <sub>0</sub>	„
Summe 6,03% <sub>0</sub>	Gewichtsverlust bei Calcinierung entspricht	14,25% <sub>0</sub>	$\text{K}_2\text{SO}_4$ -Gehalt während
2,51% <sub>0</sub>	Gewichtverlust bei Calcinierung entspricht	1,29% <sub>0</sub>	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Gehalt
2,91% <sub>0</sub>	„ „ „ „	3,84% <sub>0</sub>	„
1,70% <sub>0</sub>	„ „ „ „	1,67% <sub>0</sub>	„
Summe 7,12% <sub>0</sub>	Gewichtsverlust bei Calcinierung entspricht	6,77% <sub>0</sub>	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Gehalt

Aus dieser Tabelle ersieht man, daß bei dem  $\text{K}_2\text{SO}_4$ -System im allgemeinen die Wassermenge kleiner ist als die Sulfatmenge, während bei dem  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -System die Wassermenge im allgemeinen größer ist als die  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Menge.

Durch Ausmessen des spezifischen Gewichtes der zwei  $\text{BaSO}_4$ -Präparate, von welchen eines fast kein, das andere zu viel Wasser enthält, habe ich festgestellt, daß das Volumen des eingeschlossenen Wassers fast dasselbe ist, wie das des reinen Wassers.<sup>1)</sup> Die Tatsache, daß in gegebenen Grenzen von veränderlichen Bedingungen des Fällens dieses Wasser nicht alle in der Lösung vorhandenen Salze auflöst — z. B. das Wasser in dem System  $\text{BaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$  löst kein  $\text{KCl}$ , aber zu viel  $\text{KMnO}_4$  (S. 310) —, führt uns zu dem Schluß, daß dasselbe nur zu der Adsorptionsverbindung gehört und vielleicht das Wasser ist, das die adsorbierten Ionen hydratisiert.

<sup>1)</sup> III. Beitrag, l. c.

IV. Die Adsorptionsverbindungen sind zweifellos zu bestimmten Umwandlungen fähig. So z. B., wenn man zu einer Suspension von  $\text{BaSO}_4$ -Teilchen, die das System  $\text{BaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{BaCl}_2 \cdot \text{HCl}$  enthalten, einen Überschuß von  $\text{K}_2\text{SO}_4$  zufügt, so müßte die letzte Adsorptionsverbindung nur an der Oberfläche der Teilchen oder auch in ihrem Inneren — je nachdem, ob die Öffnungen der Capillaren sofort geschlossen werden, oder ob sie dabei teilweise geöffnet bleiben (II. Beitrag) — sich in  $\text{BaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$  umwandeln.

Meine mikroskopischen Untersuchungen der Formen der Teilchen beim schnelleren und langsameren Niederfällen des  $\text{BaSO}_4$  führen uns dazu anzunehmen, daß im allgemeinen die Umwandlungsgeschwindigkeit einer Adsorptionsverbindung in eine andere solche meßbar und in einigen Fällen sehr klein ist. So haben meine Beobachtungen gezeigt, daß bei dem stromweisen Fällen, z. B. einer kalten  $\text{KCl} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung mit einer  $\text{BaCl}_2 \cdot \text{KCl}$ -Lösung Teilchen nur mit Formen *a* und *b*, oder *a* und *c*<sup>1)</sup> Fig. 1 und

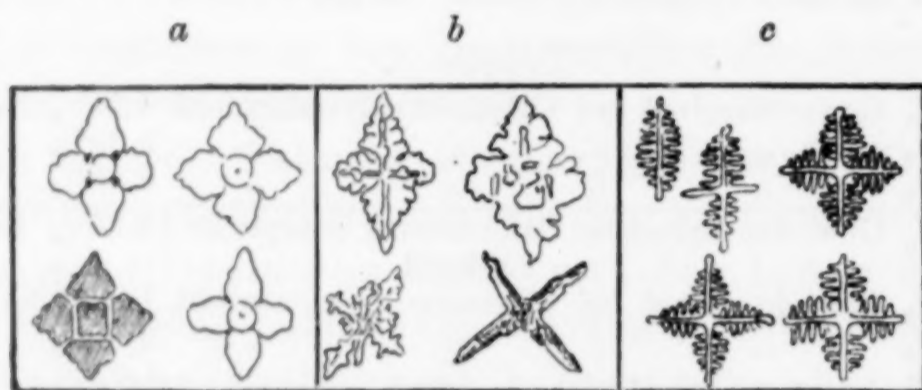


Fig. 1.

keine mit den intermediären Formen zwischen *a* und *b*, oder *a* und *c* entstehen. Die Teilchen mit der Form *b* und *c* gehören dem System festes  $\text{BaSO}_4$ —eingeschlossenes Adsorptionssystem  $\text{BaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{BaCl} \cdot \text{HCl}$  an, mit der ersten Form *a* — dem System festes  $\text{BaSO}_4$  — eingeschlossenes Adsorptionssystem  $\text{BaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$  (VII. Beitrag). Während des Prozesses des Fällens sind dabei die Bedingungen zum Wachsen der schon formierten Teilchen nicht vollkommen konstant. Zweifellos geraten die bis zu gegebenen Dimensionen schon gewachsenen Teilchen mit Form *b* oder *c* unter Bedingungen, bei welchen sonst die Teilchen *a* gebildet werden könnten. Die Tatsache aber, daß bei dieser Art und Weise des Fällens — schnell — keine Teilchen mit den intermediären Formen der *a* und *b* bzw. *a* und *c*

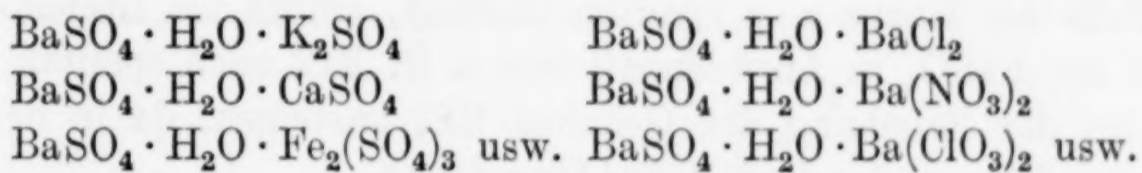
<sup>1)</sup> Die Teilchen mit den Formen *c* entstehen bei stromweisem Ausfällen einer  $n/20 \text{ H}_2\text{SO}_4$ - mit einer  $n/5 \text{ BaCl}_2$ -Lösung.

entstehen, zeigt, daß die Teilchen *a* dabei bemerkbar nur als solche, die Teilchen *b* und *c* bemerkbar nur als solche wachsen können, und daß, falls ein Teilchen mit der Form *a* in die Bedingungen gerät, bei welchen es nicht mehr als solches wachsen könnte, es sein Wachsen unterbricht, aber nicht bemerkbar als Teilchen mit der Form *b* oder *c* und umgekehrt wächst.

Auf den ersten Blick scheint es, daß in den Fällen jede „Adsorptionsverbindung“ als eine feste Phase wächst. In der Tat aber spielt hier wahrscheinlich die kleine Geschwindigkeit der möglichen Umwandlungen des Systems  $\text{BaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$  in das System  $\text{BaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{BaCl}_2$  und umgekehrt eine besondere Rolle. Bei sehr langsamem Fällen derselben Lösungen, z.B. bei der freien Diffusion, entstehen in gegebenen Grenzen der K-Konzentration nur regelmäßige Prismen (VI. Beitrag, Fig. 1C) von  $\text{BaSO}_4$ , die aber von der Adsorptionsverbindung  $\text{BaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$  verunreinigt sind. Eine Zahl von diesen Prismen sind anisotrop (VII. Beitrag).

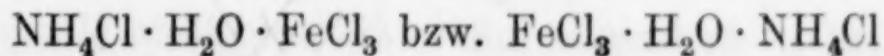
V. Die bis jetzt bekannten Tatsachen erlauben uns polare und apolare Adsorptionsverbindungen zu unterscheiden.

Als polare müssen wir diejenigen Adsorptionsverbindungen betrachten, bei deren Bildung die PANETH'sche Regel gültig ist. Solche sind alle  $\text{BaSO}_4$ -Sulfat- und  $\text{BaSO}_4$ -Bariumsalz-Adsorptionsverbindungen, z. B.



wie auch die Systeme  $\text{CuS} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{ZnS}$   
 $\text{MnS} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{ZnS}$  usw.

Als apolare werden wir die Adsorptionsverbindungen bezeichnen, bei deren Bildung die PANETH'sche Regel nicht gültig ist. Eine solche Verbindung ist:

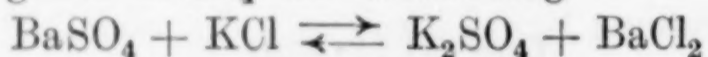


VI. Bei der Bildung der polaren Adsorptionsverbindungen gilt das Verteilungsgesetz nicht, d.h. das Verhältnis  $\alpha/p$ , wo  $\alpha$  die auf der gegebenen Oberfläche adsorbierte Menge des gelösten Salzes und  $p$  die Konzentration des letzteren in der Lösung ist, bei der Veränderung des  $p$  nicht konstant ist. Dafür sprechen folgende, von mir schon angegebene Tatsachen:

Bei der freien Diffusion in Wasser von verschiedenen Alkalisulfaten bzw.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und anderseits  $\text{BaCl}_2$  fällt das System feste  $\text{BaSO}_4$ -Adsorptionsverbindung  $\text{BaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Alkalisulfat bzw. das System feste  $\text{BaSO}_4$ -Adsorptionsverbindung  $\text{BaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{BaCl}_2 \cdot \text{HCl}$  aus, die bis zu einigen Prozenten Alkalisulfat bzw.  $\text{BaCl}_2$  enthalten können. In dem Falle haben wir Bedingungen, bei welchen die Konzentration der Alkalisulfat- bzw.  $\text{BaCl}_2$ -Lösungen, aus welchen das  $\text{BaSO}_4$  ausfällt, möglichst klein ist, da zu den gefällten  $\text{BaSO}_4$ -Kristallen durch Diffusion möglichst kleine Alkalisulfat- bzw.  $\text{BaCl}_2$ -Mengen kommen. Falls das Verteilungsgesetz in dem Falle gültig wäre, so müßte dabei reines  $\text{BaSO}_4$  — frei von  $\text{BaCl}_2$  bzw. Alkalisulfaten — ausfallen. Der Umstand, daß in den in Frage kommenden Fällen immer stark verunreinigte  $\text{BaSO}_4$ -Teilchen entstehen, zeigt, daß bei der Bildung der Polar-Adsorptionsverbindungen  $\text{BaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{BaCl}_2 \cdot \text{HCl}$ <sup>1)</sup> bzw. z. B.  $\text{BaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$  ein Adsorptionsgesetz gültig ist, nach welchem die Kurve mit den Koordinaten  $\alpha$  und  $p$  spontan oder fast spontan von Null an bis zu einer kleinen Vergrößerung des  $p$  steigt.

Für den spontanen Anstieg der Kurve  $\alpha \cdot p$  von Null  $p$  an bei der polaren Adsorption spricht noch die Tatsache, daß die Radioelemente aus ihren unendlich verdünnten Lösungen auch polar adsorbiert werden können<sup>2)</sup>, wie auch meine folgenden Resultate zeigen:

Falls die Kurve  $\alpha \cdot p$  spontan ansteigt, müßte die Löslichkeitskurve des  $\text{BaSO}_4$  in Anwesenheit von z. B.  $\text{KCl}$  auch spontan bzw. steil bei der Erhöhung des Gehaltes  $\text{KCl}$  ansteigen, da in der gesättigten Lösung des  $\text{BaSO}_4$  die Umsetzung



stattfinden wird und das  $\text{K}_2\text{SO}_4$  auf der Oberfläche des  $\text{BaSO}_4$  als Polar-Adsorptionsverbindung gebunden wird. Eine Adsorption von  $\text{BaCl}_2$  bei diesen Bedingungen ist nach meinen Resultaten auf Tabelle 1, VI. Beitrag, ausgeschlossen. Aus einer Lösung, in welcher äquivalente Mengen von  $\text{K}_2\text{SO}_4$  und  $\text{BaCl}_2$  enthalten sind, adsorbiert sich nur  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Anderseits müßte die aufgelöste Menge von  $\text{BaSO}_4$  von der Menge des festen Sulfates abhängen. Die Untersuchungen haben diese Annahme bestätigt.

Die Bestimmung der Löslichkeit des  $\text{BaSO}_4$  in Anwesenheit von  $\text{KCl}$  wurde nach derselben Methode ausgeführt, nach welcher

<sup>1)</sup> In dem Falle ist die Polaradsorptionsverbindung  $\text{BaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{BaCl}_2$ . Die  $\text{HCl}$  ist sicher in ihr aufgelöst (S. 310).

<sup>2)</sup> F. PANETH, l. c., K. FAJANS und K. VON BECKERETH, l. c.; OTTO HAHN, Ber. 59 (1926), 2014.

ich in meinem VII. Beitrag zur Frage der Löslichkeit des  $\text{BaSO}_4$  in reinem Wasser verfahren bin. Jetzt aber wurde das Übertragen und das Auswaschen zuerst mit Wasser und dann mit 80% Alkohol ausgeführt. Die erhaltenen Resultate sind in der Tabelle 5 und Fig. 2 und 3 angegeben.

Alle Bestimmungen sind mit ein und demselben  $\text{BaSO}_4$ -Präparat ausgeführt, das durch tropfenweises Fällen in kochendem, mit wenig  $\text{HCl}$  angesäuertem Wasser dargestellt war. Das Auswaschen wurde durch 50maliges Dekantieren, Calcinierung bis zur schwachen Rotglut und wieder 50maliges Dekantieren mit  $\text{HCl}$  bzw. Wasser ausgeführt (Präparat I, VI. Beitrag S. 160).

Tabelle 5.

Gebrauchtes Wasser: 2 Liter. Umrühren 40 Min., nur bei  $\text{N}_2$  7—90 Min.

Nr.	$\text{BaSO}_4$ in g	g $\text{KCl}$ in 1 Liter Wasser	Aufgelöste Menge $\text{BaSO}_4$ in g	$t$ in Grad	$\text{cm}^3$ Wasser zum Übertr. d. $\text{BaSO}_4$	etwa 80% Alkohol	1 Liter $\text{KCl}$ - Lösung löst $\text{BaSO}_4$ in mg
1	3,4499	—	0,0042	16	125	200	2,0
2	1,5372	0,1	0,0079	19,5	130	125	3,8
3	1,1571	0,6	0,0112	18	110	130	5,4
4	3,3709	2	0,0106	19,5	130	140	5,1
5	0,8178	2	0,0092	19,5	110	120	4,4
6	0,3987	2	0,0081	20	100	105	4,0
7	0,1045	2	0,0041	19,4	105	90	2,0
8	0,0961	2	0,0039	19,8	100	75	1,9
9	1,2625	9	0,0130	19,5	110	115	6,5

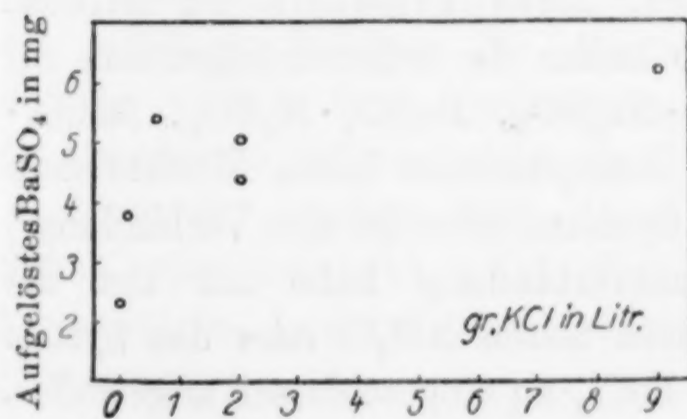


Fig. 2.

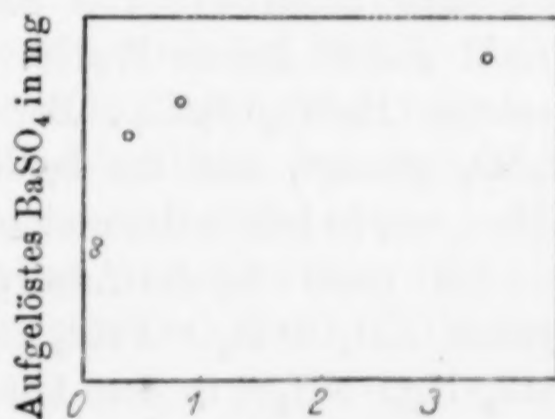
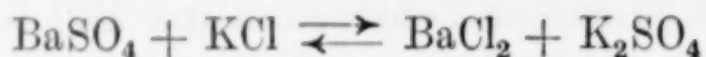


Fig. 3.

Die Kurve auf Fig. 2 ist die Löslichkeitskurve bei verhältnismäßig gleichen Mengen (1,1—1,5 g)  $\text{BaSO}_4$  bei der angegebenen Konzentration der  $\text{KCl}$ -Lösung. Die Kurve 3 ist die Löslichkeitskurve in einer 2%igen  $\text{KCl}$ -Lösung, aber bei verschiedenen Mengen (0,09—3,4 g)  $\text{BaSO}_4$ .

Es ist klar, daß wir aus diesen Resultaten den genauen Gang der Kurve  $\alpha \cdot p$  nicht entnehmen könnten, da wir keine der Größe nach

streng konstant bleibende Oberfläche des  $\text{BaSO}_4$  bei allen Bestimmungen haben konnten. Trotzdem aber zeigen meine Resultate zweifellos, daß die polare Adsorption von  $\text{K}_2\text{SO}_4$  auf der Oberfläche des  $\text{BaSO}_4$  bei Erhöhung des  $\text{KCl}$ -Gehaltes in der Lösung fast spontan steigt, und daß die Löslichkeit des  $\text{BaSO}_4$  in  $\text{KCl}$ -Lösung von der Menge des zugefügten  $\text{BaSO}_4$ , d. h. von der Größe der Oberfläche der festen Phase stark abhängt. Die letzte Abhängigkeit bestimmt sich zweifellos aus dem Umstand, daß in der  $\text{BaSO}_4$ -Lösung die Umsetzung



stattfindet und die größere Oberfläche des  $\text{BaSO}_4$  eine größere Menge von  $\text{K}_2\text{SO}_4$  adsorbiert. Dabei geht die obige Gleichung nach rechts und dadurch steigt die Löslichkeit des  $\text{BaSO}_4$  an.

Es scheint, daß bei der Bildung der Apolar-Adsorptionsverbindungen eine andere Abhängigkeit zwischen  $\alpha$  und  $p$  vorhanden ist als bei der Bildung der Polarverbindungen. Das ersieht man aus den Resultaten von B. Roozeboom bezüglich des Gleichgewichtes in dem System  $\text{FeCl}_3 \cdot \text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ .<sup>1)</sup>

VII. Bei der Bildung der Polar-Adsorptionsverbindungen spielt die Ähnlichkeit zwischen den Bautypen des Adsorbens und dem adsorbierten Salz keine entschiedene Rolle (vgl. VIII. Beitrag). Auch die Fähigkeit des Adsorbens und des adsorbierten Salzes, Mischkristalle zu bilden, spielt dafür keine Rolle. So haben die Schmelzdiagramme der Systeme  $\text{BaSO}_4 \cdot \text{BaCl}_2$ ,  $\text{BaSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{BaSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{BaSO}_4 \cdot \text{Li}_2\text{SO}_4$  gezeigt, daß die beiden Komponenten keine Mischkristalle bilden, nur in jedem der ersten 2 Systeme entsteht eine Verbindung.<sup>2)</sup>

Als reine Apolar-Adsorptionsverbindung habe ich nur das System  $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{FeCl}_3$  in dem festen  $\text{NH}_4\text{Cl}$  oder das System  $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$  in dem festen  $\text{FeCl}_3 \cdot \text{aq}$  eingeschlossen angetroffen. Aus diesem einzigen Beispiel kann man nicht schließen, daß bei der Bildung dieser Art von Adsorptionsverbindungen eine Abhängigkeit zwischen der chemischen Natur, dem Bautypus, den Ionenabständen usw. existiert. Wahrscheinlich bestimmt sich die Bildung dieser Verbindungen aus einer spezifischen Verbindungsfähigkeit die erst durch weitere Untersuchungen beleuchtet werden kann.

<sup>1)</sup> B. Roozeboom, *Z. phys. Chem.* 10 (1892), 145.

<sup>2)</sup> Landolt-Börnstein, Tabellen, I, 1923, S. 598.

VIII. Die Adsorptionsverbindungen werden einen Einfluß auf die Verwachsungsweise der elementaren Bausteine eines gefällten Teilchens und auf die Wachstumsgeschwindigkeit derselben ausüben, weil nämlich durch diese Verbindungen bzw. mit ihrer Hilfe das Wachsen der elementaren Kristalle des Adsorbens vor sich gehen wird. Dadurch wird einerseits klar, woher der so verschiedene Habitus<sup>1)</sup> der bei den verschiedenen Bedingungen — Anwesenheit von fremden Salzen, Temperatur, Geschwindigkeit des Fällens, Konzentration — gefällten  $\text{BaSO}_4$ -Teilchen kommt, andererseits, woher die so großen Abweichungen von der NERNST'schen Theorie zur Kinetik des Wachsens eines Kristalles kommen, falls die Vergrößerung des Kristalles in Anwesenheit von fremden Salzen vor sich gehen müßte.

#### Haber'sche Annahme.<sup>2)</sup>

Aus allem bis jetzt Gesagten bezüglich der Eigentümlichkeiten des Systems heteropolares Salz — adsorbierter starker Elektrolyt ist es klar, daß dieses System neben den Eigentümlichkeiten der anderen Adsorptionssysteme einige Eigentümlichkeiten der bestimmten chemischen Verbindungen besitzt. So fällt aus einer Lösung, die z. B.  $\text{K}_2\text{SO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  enthält, in bestimmten Grenzen der Bedingungen ein Niederschlag aus, der nur das System  $\text{BaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$  enthält, trotzdem daß bei Anwesenheit nur von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  in den gefällten Teilchen die Adsorptionsverbindung  $\text{BaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$  gebildet bzw. eingeschlossen werden kann und trotzdem die adsorbierte Schicht nicht die  $\text{BaSO}_4$ -Oberfläche fest bedeckt.<sup>3)</sup>

Dadurch findet für diese Adsorptionssysteme die HABER'sche Ansicht über die Natur der Kräfte, die die Adsorption bestimmen, eine besonders starke Unterstützung.

#### Die Natur des Systems $\text{BaSO}_4 \cdot \text{KMnO}_4$ .

In meinen letzten Beiträgen zu dieser Frage habe ich dieses System wie alle anderen  $\text{BaSO}_4$ -Systeme betrachtet. Eine Reihe von meinen Versuchen und Resultaten führen uns dazu anzunehmen, daß beim Fällen — durch Diffusion oder durch Vermischen von Sulfat-Permanganatlösung mit einer Bariumsalz-Permanganatlösung

<sup>1)</sup> D. BALAREW, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **123** (1922), 90; **168** (1927), 151.

<sup>2)</sup> F. HABER, *l. c.*

<sup>3)</sup> K. FAJANS und K. VON BECKERETH, *l. c.*

*Z. anorg. u. allg. Chem.* Bd. 174.

in der Tat kein reines  $\text{BaSO}_4$ -Permanganatsystem ausfällt. Diese Versuche und Resultate sind folgende:

Meine Resultate, die in der Tabelle 1, Beitrag VI angegeben sind, zeigen, daß aus einer  $\text{K}_2\text{SO}_4$ - und einer  $\text{BaCl}_2$ -Lösung ein  $\text{BaSO}_4$ -Niederschlag entsteht, der das System  $\text{BaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$  enthält. Da das  $\text{KMnO}_4$  die Konzentration der K-Kationen vergrößert, so war zu erwarten, daß besonders bei einer größeren Konzentration von  $\text{KMnO}_4$  die Adsorptionsverbindung  $\text{BaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$  auch bei Anwesenheit von  $\text{KMnO}_4$  ausfallen könnte. Und in der Tat haben die Analysen von GEILMANN und WÜNNERBERG<sup>1)</sup> eines durch freie Diffusion von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{BaCl}_2$  — bei äußerer Flüssigkeit von gesättigter  $\text{KMnO}_4$ -Lösung — gefällten Präparates gezeigt, daß der Niederschlag mehr  $\text{SO}_4$  als Ba und kein  $\text{BaCl}_2$  enthält.

$$\begin{aligned}\text{BaSO}_4 &= 93,42\%, & \text{SO}_4 &= 1,28\%, & \text{KMnO}_4 &= 4,28\%, \\ & & \text{H}_2\text{O} &= 0,36\% = 99,94\%.\end{aligned}$$

Diese Resultate der Analyse von GEILMANN und WÜNNERBERG lassen die Annahme zu, daß bei den von ihnen ausgewählten Bedingungen des Fällens die Polar-Adsorptionsverbindung  $\text{BaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ , nicht aber die  $\text{BaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{BaCl}_2$  ausfällt und daß in ihr sich das  $\text{KMnO}_4$  auf irgendeine Weise befindet. Diese Annahme habe ich wirklich durch meine folgenden Versuche mit Sicherheit unterstützt:

Es wurden Fällungen bei den in Tabelle 6, S. 307, angegebenen Bedingungen ausgeführt. Diese Bedingungen sind solche, daß während der Dauer des Fällens die Konzentrationen der Mutterlauge in gegebenen Grenzen konstant bleiben.

Alle Niederschläge waren violett von  $\text{KMnO}_4$  gefärbt. Sie waren aber nur zur Bestimmung des Verhältnisses des Ba und  $\text{SO}_4$  und zur Bestimmung des Cl-Gehaltes — wenn der letzte vorhanden war — analysiert. Im Niederschlag 1 wurde auch der Wassergehalt bestimmt, indem das bis  $110^\circ$  getrocknete Präparat in einem geschlossenen Raum und in einem getrockneten und  $\text{CO}_2$ -freien Luftstrom calciniert und das dabei abgehende Wasser in  $\text{CaCl}_2$  aufgefangen wurde.

Aus den in der Tabelle 6 angegebenen Resultaten ersieht man, daß beim Fällens in gegebenen Grenzen der konstanten Bedingungen einer  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{KMnO}_4$ -Lösung mit einer  $\text{BaCl}_2 \cdot \text{KMnO}_4$ -Lösung in dem Inneren des  $\text{BaSO}_4$  eingeschlossen

<sup>1)</sup> GEILMANN und WÜNNERBERG, Z. anorg. u. allg. Chem. 159 (1926), 321.

Tabelle 6.

Art und Weise des Fällens	BaSO <sub>4</sub> in Gramm		Der Nieder- schlag enthält
	von SO <sub>4</sub>	von Ba	
1. Zu 500 cm <sup>3</sup> Lösung, die 5 g KMnO <sub>4</sub> enthält, wurden 50 cm <sup>3</sup> n/1-BaCl <sub>2</sub> - und 50 cm <sup>3</sup> n/1-K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Lösung langsam gleichzeitig aus zwei Büretten unter ununterbrochenem Umrühren zugetropft.	0,7681 0,4170	0,7676 0,4153	kein Cl 1 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> H <sub>2</sub> O
2. Eine etwa n/1 - Ba(MnO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> - Lösung, die auch etwa n/2-KMnO <sub>4</sub> war, wurde mit Überschuß von n/1-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Lösung tropfenweise unter Umrühren ausgefällt.	0,4409 0,3625	0,4338 0,3515	
3. Wie das Füllen bei 1, aber vor dem Füllen wurden zu der KMnO <sub>4</sub> -Lösung 20 cm <sup>3</sup> n/1-K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> zugefügt.	0,5762	0,5710	kein Cl
4. Wie das Füllen bei 1, aber vor dem Füllen wurden zu der KMnO <sub>4</sub> -Lösung 20 cm <sup>3</sup> n/1-BaCl <sub>2</sub> -Lösung zugefügt.	0,8988 0,6843	0,9007 0,6877	
5. 100 cm <sup>3</sup> Wasserlösung enthält 2 g KMnO <sub>4</sub> und 10 g BaCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O. Zu dieser Lösung wurden gleichzeitig aus zwei Büretten unter Umrühren n/1-BaCl <sub>2</sub> - und n/1-K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Lösung zugetropft.	0,2849	0,2873	0,0014 g Cl
6. 300 cm <sup>3</sup> Lösung enthält 20 g BaCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O und 3 g KMnO <sub>4</sub> . Füllen beim Umrühren mit 50 cm <sup>3</sup> n/1-K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	0,7757	0,7821	0,0028 g Cl

Bemerkung. Alle Bestimmungen des Ba und der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sind bei vollkommen gleichen Bedingungen ausgeführt, nämlich aus kochenden, verdünnten bis 1000 cm<sup>3</sup> und stark mit HCl angesäuerten Lösungen. Das Ba wird schnell mit verdünnter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-, die SO<sub>4</sub>- tropfenweise mit verdünnter BaCl<sub>2</sub>-Lösung gefällt.

entweder das System BaSO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O · K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder BaSO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O · BaCl<sub>2</sub> ausfällt, je nachdem, ob in der Mutterlauge K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder BaCl<sub>2</sub> im bestimmten Überschuß ist.

Nach den vielen in der Literatur der analytischen Chemie angegebenen Tatsachen<sup>1)</sup>, wie auch nach meinen bisherigen Resultaten ist es klar, daß die Verunreinigung des BaSO<sub>4</sub> von K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und BaCl<sub>2</sub> ein und dieselbe Natur mit den Verunreinigungen der anderen Alkalisalze bzw. Bariumsalze hat. Übrigens kann man meine in der Tabelle 6 angegebenen Resultate in dem Sinne ausdeuten, daß überhaupt bei einer Fällung bei verhältnismäßig konstanten Bedingungen von verschiedenen Alkalisulfaten-Permanganat mit verschiedenen Bariumsalzen-Permanganat kein reines BaSO<sub>4</sub>-Permanganatsystem ausfällt.

Dieselbe Schlußfolgerung würde Geltung haben auch bei dem Füllen durch direktes Vermischen. Dabei könnten zweifellos Teilchen

<sup>1)</sup> Z. KARAOGLANOW, Z. analyt. Chem. 56 (1917), 417, 487.

ausfallen, von welchen einige das eine Adsorptionssystem, andere das zweite System enthalten, da bei dieser Art und Weise des Fällens an manchen Stellen der Fällungsprozeß beim Überschuß von Sulfat, an anderen Stellen bei Überschuß von Bariumsalzen stattfindet.

Eine Unterstützung der Schlußfolgerung, daß die rosa gefärbten  $\text{BaSO}_4$ -Massen — erhalten durch direkte Vermischung oder durch freie Diffusion —  $\text{BaSO}_4$ -Kristalle vorstellen, die von den einzelnen oder beiden Adsorptionssystemen —  $\text{BaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$  bzw.  $\text{BaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{BaCl}_2 \cdot \text{HCl}$  — verunreinigt sind, ist die von mir festgestellte Tatsache (I., II. und VIII. Beitrag), daß einige von den weißen  $\text{BaSO}_4$ -Teilchen, die in der Tat von der Polar-Adsorptionsverbindung  $\text{BaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$  bzw.  $\text{BaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{BaCl}_2 \cdot \text{HCl}$  ungereinigtes  $\text{BaSO}_4$  herrühren, ohne besondere Veränderung der äußeren Form der Teilchen in sehr kurzer Zeit aus einer Permanganatlösung bis 6%  $\text{KMnO}_4$  in ihr Inneres einsaugen könnten.

Nach H. E. PATTEN<sup>1)</sup> können die schon fertigen  $\text{BaSO}_4$ -Kristalle auch die  $\text{Fe}^{+++}$ -,  $\text{Al}^{+++}$ -,  $\text{Ni}^{+++}$ -,  $\text{Co}^{++}$ -Salze in ihr Inneres einsaugen.

Übrigens folgt aus dem oben Gesagten, daß alle bis jetzt dargestellten und untersuchten rosa gefärbten Systeme keine reinen  $\text{BaSO}_4 \cdot \text{KMnO}_4$ -Systeme gewesen sind, da sie alle entweder durch direktes Fällens, oder durch freie Diffusion entstanden sind.

Bezüglich der Verunreinigung der Präparate, die GRIMM und WAGNER untersucht haben, werde ich am Ende noch einiges erwähnen.

Jetzt kommt die Frage: ob das reine  $\text{BaSO}_4$  das  $\text{KMnO}_4$  apolar adsorbieren kann.

Es wurde ein Präparat von  $\text{BaSO}_4$  nach derselben Methode dargestellt, nach welcher ich das Präparat 1 zur Bestimmung der Löslichkeit des  $\text{BaSO}_4$  im Wasser bereitet habe (VI. Beitrag). Von diesem Präparat wurden 8 Liter bei gewöhnlicher Temperatur gesättigter Lösung hergestellt und diese in Portionen in einer 300 -  $\text{cm}^3$ - Kristallisationsschale von Jenaer Glas mit 20 bzw. 60 g  $\text{KMnO}_4$  bei einer Temperatur von 60—70° während der Dauer von 6 Tagen verdampft. Die Bedingungen der Versuche waren solche, daß möglichst reinstes  $\text{BaSO}_4$  möglichst langsam in Anwesenheit von möglichst großen Mengen von  $\text{KMnO}_4$  kristallisierte. Trotzdem daß die Kristallisierung der  $\text{BaSO}_4$ -Kristalle

<sup>1)</sup> H. E. PATTEN, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 25 (1903), 186.

aus einer so konzentrierten bzw. an  $\text{KMnO}_4$  gesättigten Lösung stattfand, haben meine 6 Versuche gezeigt, daß dabei ganz durchsichtige und farblose — nach dem Auswaschen mit einem Reduktor —  $\text{BaSO}_4$ -Teilchen entstehen.

Bei zwei anderen Versuchen, bei welchen die Abdampfung der  $\text{BaSO}_4 \cdot \text{KMnO}_4$ -Lösung immer bis zur Trockne fortgesetzt war, entstehen nach dem Auswaschen mit Oxalsäure  $\text{HNO}_3$ - neben den vielen farblosen  $\text{BaSO}_4$ -Teilchen noch einige viel größere, gelblich bis dunkelbraun gefärbte Teilchen, aber keine rosa oder violett gefärbten. Die letzten Teilchen sind keine Mischkristalle von  $\text{BaSO}_4$  und  $\text{KMnO}_4$ . Sie sind sicher Teilchen von manganiger Säure, die beim Abdampfen an der Luft in geöffneten Gefäßen aus Permanganatlösung entstehen und die von der  $\text{BaSO}_4$ -Masse so eingeschlossen sind, daß der Reduktor sie nicht reduzieren kann. Eine ähnliche Erscheinung habe ich schon in meinem ersten Beitrag zur Frage berichtet. Es ist wahrscheinlich, daß eine Rolle dabei die Orientierung der  $\text{KMnO}_4$ -Kristalle auf die Oberfläche des  $\text{BaSO}_4$ <sup>1)</sup> spielt.

Übrigens haben meine oben angegebenen Versuche gezeigt, daß bei hoher Temperatur langsam kristallisiertes reines  $\text{BaSO}_4$  in seinem Innern das  $\text{KMnO}_4$  nicht einschließen kann.

Diese Resultate verneinen die Mischkristallnatur der von  $\text{KMnO}_4$  gefärbten  $\text{BaSO}_4$ -Teilchen, da ein Mischkristallsystem im allgemeinen ein Gleichgewichtssystem ist, und je kleiner die Geschwindigkeit der Kristallisierung ist, desto reicher am zweiten Komponenten —  $\text{KMnO}_4$  — bei anderen gleichen Bedingungen muß das System sein. Diese meine Resultate aber beantworten nicht die Frage, ob bei denselben Bedingungen auf der Oberfläche die apolare Adsorptionsverbindung  $\text{BaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{KMnO}_4$  in meßbaren Mengen gebildet worden sei. Es ist nicht ausgeschlossen, daß wir in diesem Falle auch eine apolare Verbindung haben, aber die Adsorbierung auf solche Art und Weise vor sich gegangen ist, daß beim Wachsen der Kristalle die auf ihren Oberflächen adsorbierten Schichten nicht eingeschlossen bzw. fixiert werden können.

Hier muß ich noch folgendes erwähnen: In einer Arbeit hat Z. KARAOGLANOW<sup>2)</sup> die Einflüsse der verschiedenen Elektrolyten auf die Färbung des  $\text{BaSO}_4$  von  $\text{KMnO}_4$  untersucht. Er hat experi-

<sup>1)</sup> TH. N. BARKER, *Ztschr. Krystallographie* **43** (1907), 529; **45** (1908), 1.

<sup>2)</sup> Z. KARAOGLANOW, *Jahresber. der Univ. in Sofia* **23**, 2 (1927), 92.

mentell festgestellt, daß die Anwesenheit von Nitraten überhaupt die Menge des eingeschlossenen Permanganates vermindert. Etwas mehr. Bei Anwesenheit von  $\text{KNO}_3$  und  $\text{HNO}_3$  fällt auch bei großer Konzentration von  $\text{KMnO}_4$  fast ein weißer Niederschlag aus. In dem Fall spielt nach meiner Auffassung eine Rolle die Größe der Adsorptionsfähigkeit des  $\text{BaNO}_3$  — größer als die des  $\text{BaCl}_2$  — auf die Oberfläche des  $\text{BaSO}_4$ . Bei der größeren Adsorptionsfähigkeit wird das  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  bei einer weiteren Grenze der Bedingungen in einer so dichten Schicht adsorbiert bzw. die elementaren  $\text{BaSO}_4$ -Teilchen auf solche Art und Weise verwachsen werden, daß diese Schichten nicht mehr das  $\text{KMnO}_4$  auflösen könnten bzw. in den entsprechenden Capillaren das  $\text{KMnO}_4$  nicht eingesaugt werden kann.

Auf welche Weise können wir aber die Systeme  $\text{BaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{KMnO}_4$  bzw.  $\text{BaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{BaCl}_2 \cdot \text{KMnO}_4$ , welche Systeme in der Tat wie bei dem direkten Vermischen, so auch bei der Diffusionsmethode ausfallen, betrachten? Was für ein Adsorptionssystem stellen sie vor?

Meine bisherigen Resultate führen zu der Annahme, daß jede Adsorptionsverbindung, im Sinne des ganzen Adsorptionssystems bzw. der adsorbierten Schicht, ihre eigene Auflösungsfähigkeit gegen verschiedene Salze besitzt, und daß also in dem Falle eine Art von Auflösung des  $\text{KMnO}_4$  in den entsprechenden Adsorptionsverbindungen, z. B.  $\text{BaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$  bzw.  $\text{BaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{BaCl}_2$  bzw.  $\text{BaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  stattfindet. Dabei haben meine Versuche weiter gezeigt, daß diese Auflösungsfähigkeit von den Bedingungen der Entstehung der  $\text{BaSO}_4$ -Teilchen abhängt — ein und dasselbe Polar-Adsorptionssystem kann je nach den Bedingungen der Entstehung der Teilchen, in welche es eingeschlossen ist, verschieden große Mengen — von Null an — des gegebenen Salzes auflösen. So kann, wie oben erwähnt wurde, durch schnelles Fällern einer  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{KCl}$ -Lösung mit einer  $\text{BaCl}_2 \cdot \text{KCl}$ -Lösung entstehendes  $\text{BaSO}_4$ -System während einiger Tage aus einer  $\text{KMnO}_4$ -Lösung bis 6% von dem Permanganat in sein Inneres einsaugen, während durch sehr langsame Diffusion durch ein poröses Tongefäß der aus einer  $\text{K}_2\text{SO}_4$ - und einer  $\text{BaCl}_2$ -Lösung entstehende Niederschlag, der 1,4%  $\text{H}_2\text{O}$  und 1,8%  $\text{K}_2\text{SO}_4$  enthält, beim Stehenlassen in einer  $\text{KMnO}_4$ -Lösung sich nicht färbt.

In demselben Sinn sprechen auch meine in dem I. Beitrag angegebenen Tatsachen. Bei einer sehr langsamen Fällung durch Diffusion von konzentrierter  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{KMnO}_4$ - und konzentrierter

$\text{BaCl}_2 \cdot \text{KMnO}_4$ -Lösung durch ein poröses Tongefäß entstehen nach dem Auswaschen mit einem Reduktor ganz weiße Teilchen. In meinem I. und V. Beitrag habe ich diese Niederschläge als reines  $\text{BaSO}_4$  angenommen. Diese Teilchen enthalten aber in der Tat die Adsorptionsverbindungen  $\text{BaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$  bzw.  $\text{BaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{BaCl}_2$ , und trotzdem daß sie aus einer an  $\text{KMnO}_4$  reichen Mutterlauge kristallisiert sind, sind sie ungefärbt geblieben. Bei einer schnelleren Diffusion fallen aber stark und stärker gefärbte Teilchen aus.

Also zeigen alle meine bisher angegebenen Resultate, die im Zusammenhang mit der Frage über die Reinheit des gefällten  $\text{BaSO}_4$ -Permanganatsystems stehen, zwingend, daß die eingeschlossene Menge von  $\text{KMnO}_4$  im Innern des  $\text{BaSO}_4$  immer im Zusammenhang mit dem Vorhandensein von in der  $\text{BaSO}_4$ -Masse eingeschlossenen bestimmten Polar-Adsorptionsverbindungen stehen, welche Adsorptionsverbindungen immer Wasser enthalten.

#### **Bemerkungen über die II. Mitteilung von H. Grimm und G. Wagner über neuartige Mischkristalle.<sup>1)</sup>**

In dieser Mitteilung geben die beiden Autoren folgende Schlußfolgerungen und Resultate, die sie als Bestätigung der Mischkristallnatur der von ihnen dargestellten Bariumsulfat-Kaliumpermanganatsysteme annehmen:

1. Die Einzelkristalle erscheinen homogen gefärbt, die Farbintensität vertieft sich mit der Höhe des  $\text{KMnO}_4$ -Gehaltes.

Die gefärbte Masse ist aber nur scheinbar homogen. In der Tat haben meine Resultate auf unzweifelhafte Weise gezeigt, daß bei den von GRIMM und WAGNER ausgewählten Bedingungen des Fällens auf keinen Fall molekular-homogene Teilchen ausfallen. Diese Teilchen müßten nach meinen Resultaten unbedingt  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  enthalten. Und in der Tat haben meine Analysen gezeigt, daß die sowohl bei hoher Temperatur wie auch bei gewöhnlicher Temperatur genau nach der GRIMM und WAGNER'schen Art und Weise des Fällens entstehenden  $\text{BaSO}_4$ -Präparate große Mengen von  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  enthalten — bei Calcinierung gehen von ihnen große Mengen von Stickstoffoxyden ab. Nach den Angaben in der Literatur<sup>2)</sup> muß

<sup>1)</sup> H. GRIMM und G. WAGNER, *Z. phys. Chem.* **132** (1928), 147.

<sup>2)</sup> Die Fehler beim Fällern von  $\text{BaSO}_4$  in Anwesenheit von  $\text{NO}_3'$  sind viel größer als beim Fällern in Anwesenheit von  $\text{Cl}'$ , z. B. mit  $\text{BaCl}_2$ . Z. KARAOGLANOW, *Z. analyt. Chem.* **56** (1917), 417, 487.

man daraus schließen, daß das  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  sich mehr als  $\text{BaCl}_2$  ins Innere des  $\text{BaSO}_4$  einschließt. Ferner, daß aus einer Nitratlösung bei anderen gleichen Bedingungen mehr  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  eingeschlossen sein wird, als das  $\text{BaCl}_2$  aus entsprechender Chloridlösung. Ich muß dabei unterschreiben, daß für die Homogenität der bei den so verschiedenen Bedingungen gefällten Teilchen die beiden Autoren nur von einer Gesamtanalyse eines zufällig ausgewählten Präparates schließen. Diese Analyse ist so ausgeführt, daß das  $\text{BaSO}_4$  aus einer Lösung von konzentrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ausgefällt ist. Ob dabei aber reines  $\text{BaSO}_4$  ausfällt oder  $\text{BaSO}_4$ , in welchem  $\text{K}_2\text{SO}_4$  eingeschlossen ist, untersuchen die beiden Autoren nicht. Andererseits trocknen GRIMM und WAGNER ihre Präparate bei  $120^\circ$  im Vakuum. Sie bestimmen nicht den Wassergehalt bei der Calcinierung der Masse. Meine Versuche haben gezeigt, daß die bei allen Bedingungen gefällten  $\text{BaSO}_4$ -Teilchen nach dem Trocknen bis  $120^\circ$  im Vakuum noch Wasser enthalten, das erst beim Calcinieren bei schwacher Rotglut abgeht.

Also geht aus dem Gesagten zweifellos hervor, daß in allen Präparaten, die GRIMM und WAGNER untersucht haben, die Polar-Adsorptionsverbindung  $\text{BaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  eingeschlossen ist und in ihr das  $\text{KMnO}_4$  aufgelöst ist. Das Einschließen in einige Teilchen auch von  $\text{K}_2\text{SO}_4$  ist nach dem oben Gesagten auf S. 306—307 nicht ausgeschlossen.

2. Die eingebaute Menge wächst in regelmäßiger Weise mit der Konzentration der Fällungslösung.

GRIMM und WAGNER analysierten Präparate, die nur durch schnelles direktes Füllen dargestellt sind. Meine Resultate haben aber gezeigt, daß bei der Veränderung der Geschwindigkeit und überhaupt der Bedingungen des Fällens sich der  $\text{KMnO}_4$ -Gehalt in weiteren Grenzen verändert — aus einer fast gesättigten Lösung an  $\text{KMnO}_4$  von Null an bis 6 %.

3. Bei niedrigem  $\text{KMnO}_4$ -Gehalt schützt das  $\text{BaSO}_4$  die Kristalle vor dem Angriff durch Wasser und anderen Lösungsmitteln, sowie insbesondere durch energische Reduktionsmittel.

Meine Resultate haben gezeigt, daß nicht nur  $\text{KMnO}_4$ , sondern eine ganze Reihe von anderen Salzen, z. B.  $\text{K}_2\text{SO}_4$  bis 6,2 %, und Oxyde auf solche Art und Weise in dem Innern der  $\text{BaSO}_4$ -Masse eingeschlossen sein können, und daß sie auch nicht durch Auswaschen ausgezogen werden können.

Dabei habe ich gezeigt, daß ein reich an  $\text{K}_2\text{SO}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}$  Kristall von  $\text{BaSO}_4$  anisotrop sein kann (VII. Beitrag).

4. Die Auflösungsgeschwindigkeit der Kristalle in konzentrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wächst mit dem  $\text{KMnO}_4$ -Gehalt.

Ein ähnliches Verhalten zeigen nach meinen Beobachtungen auch die  $\text{BaSO}_4$ -Systeme, die mit anderen Salzen verunreinigt sind. Die Beobachtungen wurden an mit  $\text{K}_2\text{SO}_4$  und  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  verunreinigten Präparaten bei Auflösung in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gemacht. Dabei kann man nicht von Auflösung der Kristalle sprechen, sondern nur von Auflösen von Verwachsungen von sehr feinen Elementarkristallen von  $\text{BaSO}_4$ .

5. Von G. WAGNER gemachte Debyeaufnahmen von Präparaten mit verschiedenem hohem Einbau lassen eindeutig erkennen, daß ein  $\text{BaSO}_4$ -Gitter vorliegt, dessen Linien durch den Einbau des  $\text{KMnO}_4$  ein wenig verschoben sind.

Die Diskussion zu diesem Punkt wird erst nach dem Erscheinen der WAGNER'schen Arbeit möglich sein. Eine röntgenoskopische Untersuchung der nur mit  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  verunreinigten  $\text{BaSO}_4$ -Präparate würde von besonderem Interesse sein, um zu sehen, ob das Gitter der auf diese Weise, aber nur durch Nitrat verunreinigten  $\text{BaSO}_4$ -Präparate auch eine Verschiebung der  $\text{BaSO}_4$ -Linien zeigt.

Übrigens unterstützen alle von GRIMM und WAGNER erhaltenen Resultate in der Tat gar nicht die Mischkristallnatur der  $\text{BaSO}_4$ -Systeme, um so mehr, da solche molekular-homogenen reinen  $\text{BaSO}_4 \cdot \text{KMnO}_4$ -Systeme von niemandem bis jetzt dargestellt worden sind. Dieselben Resultate kann man ganz einfach nur von dem Standpunkt der Adsorptionsauffassung erklären, wie ich dieselbe schon bis jetzt genug entwickelt habe.<sup>1)</sup> Umgekehrt kann man durch die Mischkristallauffassung keineswegs eine große Zahl von den von mir festgestellten Resultaten erklären.

Am Ende ihrer Arbeit sprechen die beiden Autoren einen Einwand gegen meine Auffassung aus, nämlich daß die eingeschlossenen Mengen von Wasser in dem  $\text{BaSO}_4$  so klein sind, daß in ihnen nur sehr kleine Mengen von  $\text{KMnO}_4$ -Lösung und dadurch auch  $\text{KMnO}_4$  eingeschlossen sein können.

---

<sup>1)</sup> Aus dem zweiten Beitrag von GRIMM und WAGNER habe ich erfahren, daß der erste Entdecker des Einschließens von  $\text{KMnO}_4$  in dem  $\text{BaSO}_4$  H. F. WÖHLER die Rotfärbung des  $\text{BaSO}_4$  auch auf eine Art von innerer Adsorption zurückgeführt hat.

Nach meiner Auffassung bestimmt sich die eingeschlossene Menge von  $\text{KMnO}_4$  in erster Linie aus der in der entsprechenden Polaradsorptionsverbindung, z. B.  $\text{BaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$  bzw.  $\text{BaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{BaCl}_2$  bzw.  $\text{BaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  gelösten Kaliumpermanganat. Die Konzentration des darin gelösten  $\text{KMnO}_4$  ist viel größer als dieselbe in der Mutterlauge. Daß wirklich in dem Falle eine Konzentrierung des  $\text{KMnO}_4$ -Gehalts stattfindet, dafür spricht besonders dringend die Tatsache, daß die Kristalle von  $\text{BaSO}_4$ , die in Anwesenheit von  $\text{KCl}$  gefällt sind, sich bei Stehenlassen in einer 3%igen  $\text{KMnO}_4$ -Lösung nach einigen Tagen bis dunkelviolett färben und bis 6%  $\text{KMnO}_4$  in ihr Inneres einsaugen können. Bei einem Gehalt von 3% Wasser in dem  $\text{BaSO}_4$ -Präparat findet also dabei eine etwa 60malige Konzentrierung der  $\text{KMnO}_4$ -Lösung statt.

GRIMM und WAGNER haben noch festgestellt, daß beim Auswaschen eines bei gegebenen Bedingungen gefällten  $\text{BaSO}_4$  nicht mit Wasser, sondern mit Aceton ein bis 40 Mol-%  $\text{KMnO}_4$  enthaltendes Präparat dargestellt werden kann. Die Erscheinung ist sicher folgende: GRIMM und WAGNER fällen auf einmal. Bei schnellem Fällern findet eine solche Verwachsung der  $\text{BaSO}_4$ -Elementarteilchen statt, die sichtbar solche bilden, in denen große Mengen von  $\text{KMnO}_4$  eingeschlossen sind. Das Aceton löst das  $\text{BaSO}_4$  nicht auf und der mit ihm ausgewaschene Niederschlag ist möglichst reich an  $\text{KMnO}_4$ . Das Wasser aber löst die dünnsten Wände der Verwachsungen bzw. Vacuolen; die großen Teilchen zerfallen dadurch in kleinere. Dieser Zerfall wird so weit vor sich gehen, bis Teilchen entstehen, die durch Wasser nicht mehr zerfallen und die ärmer an  $\text{KMnO}_4$  sind.

### Die Hahn'sche Fällungsregel.<sup>1)</sup>

In der letzten Zeit hat HAHN die PANETH'sche Regel so formuliert:

Ein Element wird aus beliebig großer Verdünnung an einem Niederschlag (Adsorbens) dann adsorbiert, wenn dem Niederschlage eine der Ladung des zu adsorbierenden Elementes entgegengesetzte Oberflächenladung erteilt wird und die adsorbierte Verbindung in dem vorliegenden Lösungsmittel schwer löslich ist.

Von dieser Regel sind aber Abweichungen bekannt. Bei der Arbeit mit einigen Kristallsalzen und einigen Radioelementen hat

<sup>1)</sup> OTTO HAHN, l. c.

HAHN einige neue solcher Abweichungen festgestellt und er glaubt, daß in diesen Fällen die von ihm formulierte Fällungsregel gilt. Diese Regel lautet: Ein Element wird aus beliebig großer Verdünnung mit einem kristallisierten Niederschlag dann ausgefällt, wenn es in das Kristallgitter des Niederschlages eingebaut wird, also Mischkristalle mit den Ionen des kristallisierten Niederschlages bildet. Tut es dies nicht, dann bleibt es im Filtrat auch, wenn seine Verbindung mit dem entgegengesetzt geladenen Bestandteil des Gitters in dem betreffenden Lösungsmittel beliebig schwer löslich ist.

HAHN stellt experimentell folgendes fest:

$\text{HgJ}_2$ , das aus einer  $\text{HCl}$ -Lösung ausgefällt ist, schließt das ThB (Blei) nicht ein. Auch das  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , gefällt aus Nitrat und  $\text{NaCl}$ , schließt das ThB nicht ein, während Gips das ThX(Ra) und ThB(Pb) einschließt. In den letzten Fällen glaubt HAHN, daß die Fällungsregel gültig ist. Das Kupferfumarat schließt das ThX(Ra) nicht ein, während dasselbe Kupfersalz das ThB(Pb) einschließt. Das Uranilsulfat schließt das ThX ein. In den letzten Fällen glaubt HAHN, daß die Adsorptionsregel gültig ist.

Man könnte die Frage stellen: ob man wirklich nur durch die Fällungsregel, d. h. durch die Annahme einer Bildung von Mischkristallen, die von HAHN entdeckten Abweichungen von der PANETH'schen Adsorptionsregel erklären könnte?

Aus vielen in der Literatur angegebenen Tatsachen und aus allem bis jetzt von mir in dieser Reihe von Beiträgen angegebenen, ist folgendes klar:

Ein Kristallsalz, das aus einer Lösung ausgefällt ist, ist immer mehr oder weniger verunreinigt. Diese Unreinigkeit kann verschiedene Natur haben. Eine solche aber wird immer von der Bildung und den Einschlüssen in dem Innern des Salzes von Polar- bzw. Apolar-Adsorptionsverbindungen verursacht werden. Einige solche eingeschlossenen Schichten von Unreinigkeiten werden zweifellos bei allen von HAHN benützten Adsorbentien vorhanden sein, nämlich in den  $\text{HgJ}_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Cu-Fumarat und Uranilsulfat. Diese Unreinigkeiten könnten z. B.  $\text{HgJ}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{HgCl}_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{NaCl}$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ ,  $[\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{UrO}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{UrO}_2(\text{NO}_3)_2$  und andere sein. Jede von diesen Adsorptionsverbindungen wird, in Analogie mit den  $\text{BaSO}_4$ -Adsorptions-

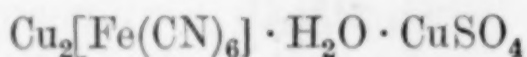
verbindungen, gegen verschiedene Salze und auch verschiedene Radioelemente ihre eigene Auflösungsfähigkeit besitzen — eine wird sich auflösen, die anderen werden sich nicht auflösen. Übrigens, neben der Adsorption von Radioelementen, bei welchen die Radioelemente in entsprechende Polar-Adsorptionsverbindungen nach der PANETH'schen Regel mit den entsprechenden Anionen des Kristallgitters des Adsorbens eintreten, werden wir einige Einschlüsse von Radioelementen in dem Innern bestimmter Kristallsalze haben können, welche Einschlüsse ihren Grund nicht in einer direkten Adsorption haben würden, sondern in der Auflösung der entsprechenden Radioelemente in andere Adsorptionsverbindungen, deren Bildung aus der PANETH'schen Regel folgt.

Diese Erklärung erleichtert sich aus dem Umstand, daß die Menge der Adsorptionsverbindung, die zum Einschließen von bestimmten Radioelementen notwendig ist, sehr klein sein kann.

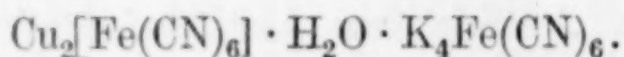
#### Die Tammann'sche Theorie der Halbdurchlässigkeit.<sup>1)</sup>

Aus meinen Resultaten folgt, daß ein Prisma von  $\text{BaSO}_4$ , das von  $\text{K}_2\text{SO}_4$  verunreinigt ist (Fig. 1 c, VI. Beitrag), durchlässig für  $\text{KMnO}_4$  wird, da es dieses Salz auflösen kann, während dasselbe Prisma für  $\text{KCl}$  vollkommen undurchlässig wird, da dieses Salz sich in der Polar-Adsorptionsverbindung  $\text{BaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$  gar nicht auflösen kann.

Übrigens findet durch die Fähigkeit, eine Polar-Adsorptionsverbindung bestimmter Salze aufzulösen, andere Salze in gegebenen Grenzen der Bedingungen gar nicht aufzulösen, die TAMMANN'sche Theorie des Mechanismus der halbdurchlässigen Membrane eine weitere Unterstützung. Nach TAMMANN spielt in dem Fall eine besondere Rolle das Wasser der durchlässigen Membran. Dieses Wasser ist von meinem Standpunkt aus das Wasser der Adsorptionsverbindung des entsprechenden ausgefällten Salzes, z. B. die in dem  $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  eingeschlossene Polar-Adsorptionsverbindung



oder



<sup>1)</sup> G. TAMMANN, *Z. phys. Chem.* 10 (1892), 255.

**Zusammenfassung.**

In dieser Arbeit wurden die Eigentümlichkeiten der Systeme heteropolare Kristallsalze — adsorbierte starke Elektrolyte untersucht und dadurch die HABER'sche Ansicht über die Natur der Adsorptionskräfte unterstützt. Dabei wurde noch die Mischkristallnatur der von Permanganat gefärbten  $\text{BaSO}_4$ -Teilchen bestritten. Die Annahme, daß die Verunreinigungen des gefällten  $\text{BaSO}_4$  von  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Fe}^{+++}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  usw., wie auch von  $\text{KMnO}_4$  in Zusammenhang mit der polaren Adsorption von entsprechenden Salzen auf den inneren Oberflächen des  $\text{BaSO}_4$  bzw. mit der Auflösung von  $\text{KMnO}_4$  in den entsprechenden adsorbierten Schichten stehen, wurde weiter experimentell begründet.

*Sofia, Institut für Anorganische Chemie der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Juni 1928.

## Zur Symmetrie der Wachstumskörper des Pentaerythrit.

[Bemerkungen zu der Arbeit von A. SCHLEEDE und A. HETTICH: „Über die Kristallklasse des Pentaerythrits und über das tetraedrische Kohlenstoffatom“].<sup>1)</sup>

Von H. SEIFERT.

In der genannten Arbeit haben A. SCHLEEDE und A. HETTICH auf Grund von Ätz- und piezoelektrischen Versuchen die Zugehörigkeit des Pentaerythrit zur Symmetrieklasse  $S_4$  erkannt, die vorher nur wahrscheinlich gemacht war.<sup>2)</sup> Ich hatte schon früher<sup>3)</sup> zum ersten Male eindeutig die Klasse  $S_4$  abgeleitet, und zwar im wesentlichen auf Grund von Wachstums- und Ätzversuchen. Es erscheint mir notwendig, einige Unstimmigkeiten zwischen den beiderlei Ergebnissen aufzuklären.

Im Gegensatz zu den Angaben von SCHLEEDE und SCHNEIDER hatte ich bei meinen Wachstumsversuchen niemals einfache Kristalle, sondern stets Zwillinge erhalten; daß diese Forscher zur Klasse  $S_4$  nur zufällig und mit falscher Begründung gekommen seien, mußte ich um so eher annehmen, als ein von Herrn SCHLEEDE an Herrn Professor JOHNSEN und mich freundlichst übersandter Kristallkörper sich als Zwilling erwies; er zeigte die von SCHLEEDE und SCHNEIDER angegebenen für  $S_4$  typischen Wachstumserscheinungen, nämlich die gekreuzten Lagen der rechteckigen Basisflächen (001) und (00 $\bar{1}$ ), in keiner Weise — wie ja auch die Figuren von SCHLEEDE und SCHNEIDER nichts dergleichen erkennen lassen.

In der jetzt vorliegenden Arbeit von SCHLEEDE und HETTICH werden wieder anscheinend unverzwilligte Kristallstücke beschrieben, ohne daß der Gegensatz zu meinen Beobachtungen aufgeklärt würde. Bei einer mündlichen Besprechung mit Herrn HETTICH hat sich nun inzwischen herausgestellt, daß er und SCHLEEDE auch stets nur Zwillinge als Wachstumskörper erhielten, von deren pyra-

<sup>1)</sup> A. SCHLEEDE und A. HETTICH, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **172** (1928), 121.

<sup>2)</sup> A. SCHLEEDE und E. SCHNEIDER, *Die Naturwissenschaften* **15** (1927), 970; *Z. anorg. u. allg. Chem.* **168** (1928), 313.

<sup>3)</sup> H. SEIFERT, *Sitzungsber. preuß. Akad. d. Wiss.* **34** (1927), 289; Vgl. die Nachschrift bei A. SCHLEEDE und A. HETTICH, l. c.

midalen Enden sie jene Stücke abspalteten. Hierdurch ist der Widerspruch aufgeklärt. Die besagten Kristallenden waren also nach den Versuchen mindestens oberflächlich unverzwilligt. Daß trotzdem im Innern dieser Pyramidenstümpfe Bereiche in Zwillingsstellung sich befinden, ist sehr wahrscheinlich und kann offenbar auch bei Anwendung der MEISSNER'schen Methode un-erkannt bleiben.

Obwohl SCHLEEDE und HETTICH durch ihre Versuche Inhomogenitäten der Kristallkörper erkennen und als Ursache auch „Zwillingsbildung“ vermuten, sprechen sie doch nachher fast stets von Subindividuen. Unter Subindividuen versteht man in der Kristallographie keine Zwillinge, sondern subparallele Verwachsungen. Hier beim Pentaerythrit handelt es sich wirklich um regelmäßige Verwachsungen von Individuen der gleichen Art = Zwillinge. Die gegenseitige Stellung der verzwilligten Individuen, das sog. Zwillingsgesetz, ist von mir l. c. folgendermaßen formuliert worden: Zwei Individuen sind so miteinander verbunden, daß sie spiegelbildlich symmetrisch in bezug auf die Basis (001) sind.

Die Angabe eines Zwillingsgesetzes wird ergänzt durch die über die Verwachsung der beteiligten Individuen. Diese Verwachsung ist beim Pentaerythrit, wie auch die Figuren von SCHLEEDE und HETTICH gut erkennen lassen, ziemlich kompliziert. Die beiden Individuen des Zwillings durchdringen sich, ohne daß einspringende Winkel zwischen ihnen auftreten, wie man das sonst bei vielen Kristallarten wie z. B. Flußspat, Pyrit beobachtet. Vielmehr bildet sich ein scheinbar einheitliches konvexes Polyeder, das eine höhere Symmetrie vortäuscht. Eine genauere Untersuchung zeigt, daß im allgemeinen jede Anwachspyramide einer „Pyramidenfläche“ (111) in sich homogen ist. Von den acht Anwachspyramiden gehören vier dem einen und vier dem anderen Individuum an in einer Verteilung nach zwei zu (001) spiegelbildlichen tetragonalen Bisphenoiden. Das gilt sowohl für die von mir l. c. besonders studierte bipyramidale Tracht wie auch für die prismatische, die SCHLEEDE und HETTICH anscheinend ausschließlich vorgelegen hat. Auf basischen Spaltplatten entsteht so die durch Ätzung heraustretende Felderteilung, wie sie auch bei SCHLEEDE und HETTICH (Textfigur 2) für beide Typen gezeichnet ist. Im großen und ganzen grenzen sich demnach die Individuen längs Flächen der Prismen (100) und (010) sowie der Basis (001) ab. Das trifft stets um so genauer zu, je idealer und modellartiger der Kristall ausgebildet ist. Bei starken

Verzerrungen weichen die Grenzen der Sektoren natürlich erheblich von diesen rationalen Lagen ab. Den gleichen Verwachsungsflächen entspricht auch die vierfache Teilung der Anwachspyramiden der Prismenflächen, was sowohl beim prismatischen Habitus (vgl. Textfigur 4 bei SCHLEEDE und HETTICH) als auch beim bipyramidalen, der häufig ebenfalls kleine Prismenflächen zeigt, durch Ätzung sichtbar gemacht werden kann.

Unregelmäßige Verteilung kleinerer Bereiche in Zwillingsstellung innerhalb eines homogenen Sektors, Hinübergreifen in benachbarte Sektoren und stellenweise Übersichtungen kommen neben dem beschriebenen idealen Aufbau durchaus vor (vgl. bei SCHLEEDE und HETTICH Textfigur 6 und Fig. 5 auf Tafel 1). Vor allem häufen sich diese Unregelmäßigkeiten gegen den Keimpunkt hin, was sich aus dem Wachstumsvorgang erklärt. Man findet zudem, daß, je ruhiger und ungestörter das Wachstum verlief, um so reinlicher die Trennung der Zwillingsstellungen nach den Anwachspyramiden erscheint.

Hinsichtlich der Ätzerscheinungen auf den Prismenflächen sei noch kurz richtiggestellt, daß hier wegen der Flächensymmetrie die einzelne Ätzfigur in den beiden Klassen  $C_4$  und  $S_4$ , zwischen denen zu entscheiden war, weder „polar“ noch „unpolar“, wie SCHLEEDE und HETTICH angeben, sondern einfach „asymmetrisch“ sein muß.

Zum Schluß noch eine Bemerkung zu der von TH. LIEBISCH<sup>1)</sup> angegebenen „Pyroelektrizität“ des Pentaerythrit. Ich habe l. c. bereits mitgeteilt, daß scheinbare pyroelektrische Effekte unter geeigneten Bedingungen auf basischen Spaltplatten zu erzielen sind und daß sie in deutlichem Zusammenhang mit der Felderteilung und den optischen Anomalien stehen. Also ist nur die Deutung der Beobachtung durch LIEBISCH unrichtig. Es handelt sich nur um falsche Pyroelektrizität, die wahrscheinlich auf die Piezoelektrizität zurückgeht, wie man das auch von anderen Kristallarten bereits kennt. Die Effekte sind reproduzierbar und einwandfrei analysierbar, und es läßt sich sogar verständlich machen, wie LIEBISCH's unrichtige Deutung zustande kommen konnte und mußte, da ihm nur die viel zitierten, unter besonderen Wachstumsbedingungen entstehenden hemimorphen Kristalle bekannt waren.

<sup>1)</sup> TH. LIEBISCH, Grundriß der physikalischen Kristallogr. Leipzig 1896, S. 141.

*Berlin, Mineralogisch-petrographisches Institut und Museum der Universität, den 5. Juli 1928.*

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Juli 1928.

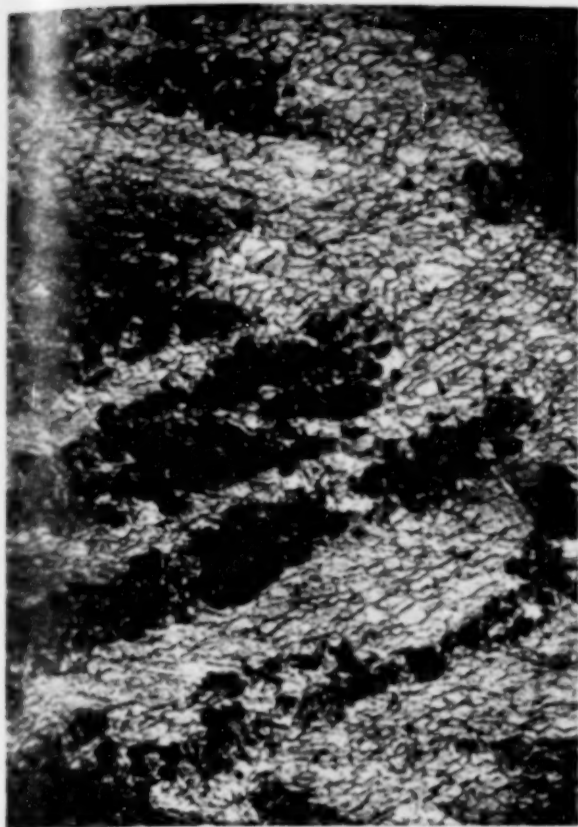


Fig. 3. Preßtemperatur 700°, Stauchgrad 35%,  
Vergr. 160 mal.



Fig. 5. Preßtemperatur 810°, Stauchgrad 7%,  
kurz unter *b*. Vergr. 400 mal.



Fig. 2.  
Vergr. 100 mal.



Fig. 4. Probe 15. Preßtemperatur 750°,  
Stauchgrad 26%. Vergr. 100 mal.



Fig. 6. Preßtemperatur 820°, Stauchgrad 14,5%,  
kurz über *b*. Vergr. 160 mal.





Fig. 8. Kleines Korn ( $q = 670 \mu^2$ ).  
Vergr. 100mal.

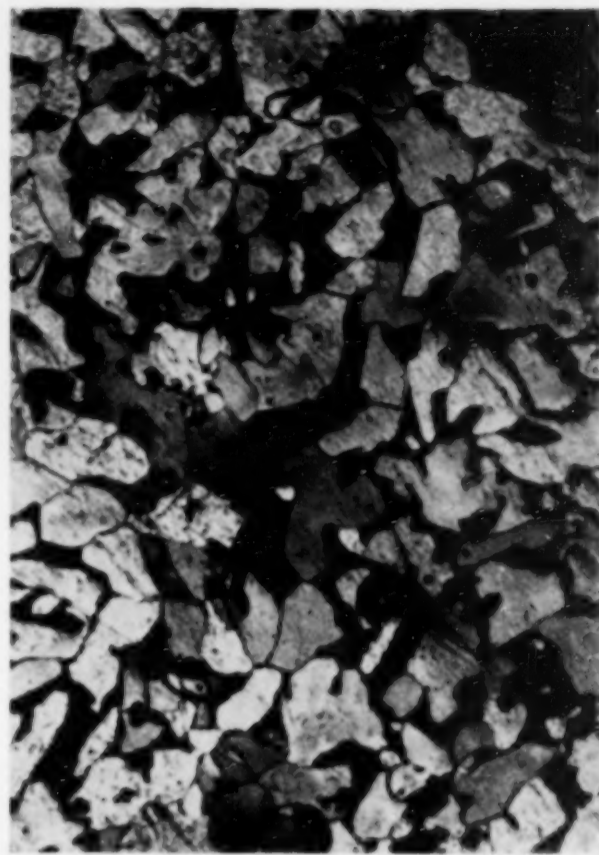


Fig. 10. Großes Korn ( $q = 1950 \mu^2$ ).  
Vergr. 100mal.

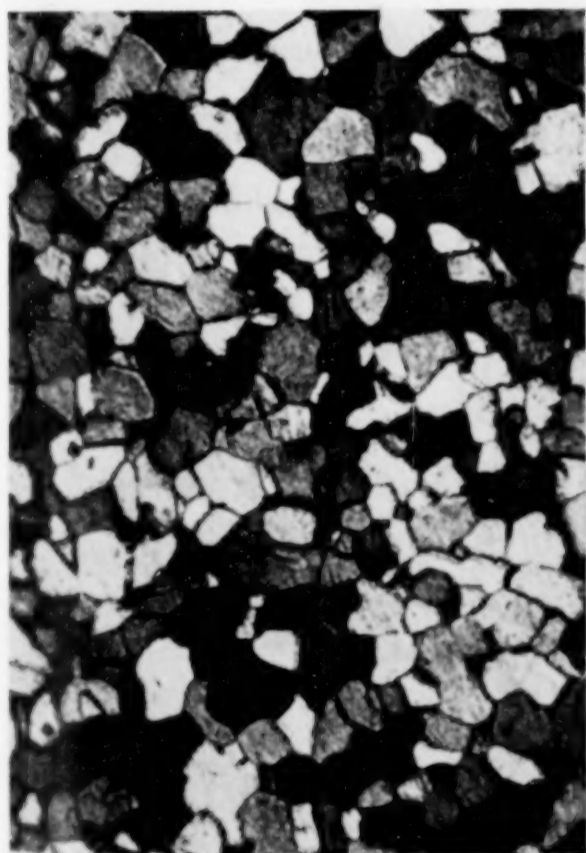


Fig. 7. Preßtemperatur  $900^\circ$ , Stauchgrad  $4,5\%$ ,  
regellos orientiert. Vergr. 160mal.



Fig. 9. Mittleres Korn ( $q = 1200 \mu^2$ ).  
Vergr. 100mal.

W. HEIKE und F. WESTERHOLT.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig





Fig. 5.

Legierung 4. 40,0 Atomprozent Sb (stabil; 30fach).  
60,0 Atomprozent Cd.

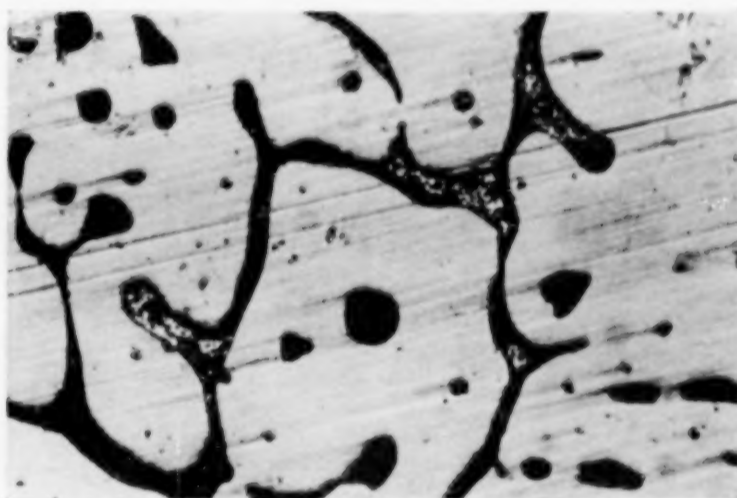


Fig. 6.

Legierung 4. 40,0 Atomprozent Sb (labil, stabilisiert; 280fach).  
60,0 Atomprozent Cd.



Fig. 9.

Legierung 72. 46,0 Atomprozent Sb (nach dem Tempern; 160fach).  
54,0 Atomprozent Cd.

E. ABEL, O. REDLICH und J. ADLER

Verlag von Leopold Voss in Leipzig





Fig. 15. Legierung 60.

2,0	Atomprozent	Pb	(1200fach).
96,0	"	Sb	
2,0	"	Cd	



Fig. 16. Legierung 57.

25,2	Atomprozent	Pb	(25fach).
44,6	"	Sb	
30,2	"	Cd	

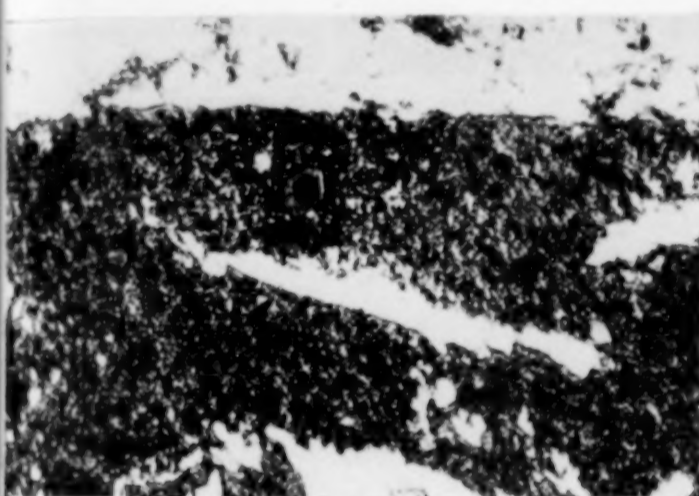


Fig. 17. Legierung 70.

78,9	Atomprozent	Pb	(530fach).
16,8	"	Sb	
4,3	"	Cd	

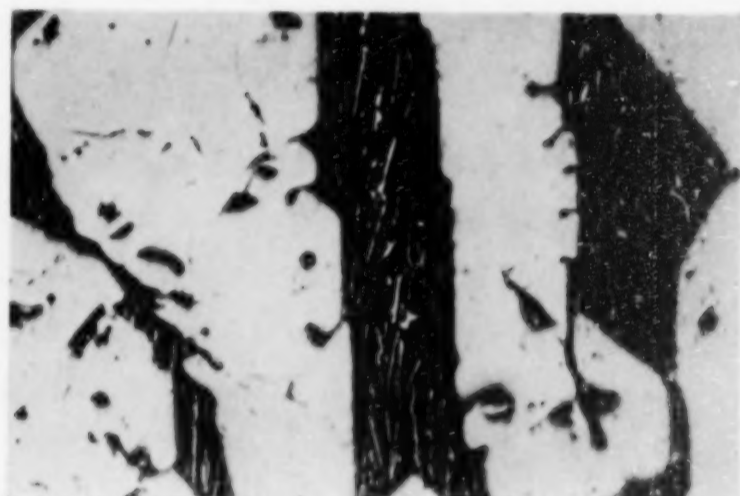


Fig. 18. Legierung 35.

25,1	Atomprozent	Pb	(75fach).
37,2	"	Sb	
37,7	"	Cd	

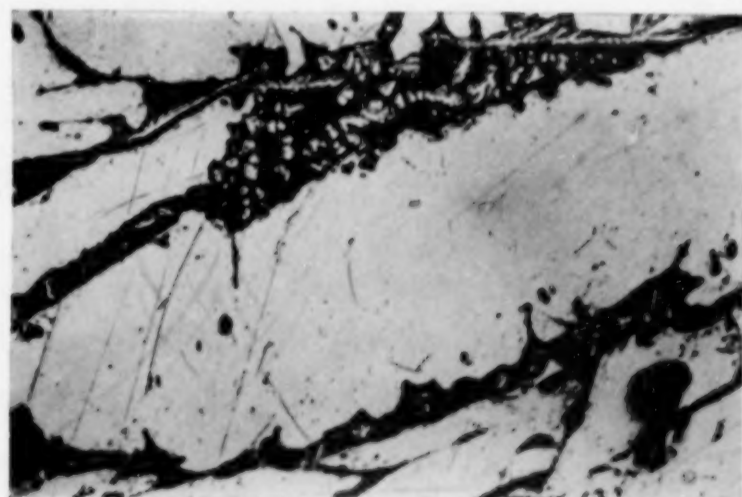


Fig. 19. Legierung 38.

10,0	Atomprozent	Pb	(30fach).
35,7	"	Sb	
54,3	"	Cd	



## Über Amphoterie des Cadmiumhydroxyds.

Von J. PIATER.

Inhalt. Einleitung. § 1. Amphoterie bei den Elementen der 2. Spalte des periodischen Systems. § 2. Literatur über  $\text{CdO}$ - bzw.  $\text{Cd(OH)}_2$ -Löslichkeit. — I. Präparate. § 3.  $\text{CdO}$  nach REMY. § 4.  $\text{Cd(OH)}_2$  nach DE SCHULTEN. § 5.  $\text{Cd(OH)}_2$  nach BONSDORF. § 6.  $\text{Cd(OH)}_2$  mit carbonatfreier Lauge gefällt. — II. Analytischer Teil. § 7. Beleganalysen. § 8. Analyse der Laugenlösungen. § 9. Kohlensäurekorrekturen. — III. Ergebnisse. § 10. Löslichkeit in Wasser. § 11. Löslichkeit in Laugen. — Mögliche Fehlerquellen: § 12. Veränderung des Bodenkörpers, 2. § 13. Peptisation, 3. § 14. Adsorption im Filter. — IV. Auswertung der Ergebnisse. § 15. Interionischer Effekt, Vergleich mit analogen Beispielen. § 16. Aktivitätenprodukt. § 17. Zusammenfassung.

§ 1. In seiner Arbeit über den amphoteren Charakter des Silberhydroxyds diskutiert LAUE<sup>1)</sup> an Hand der von W. KOSSEL<sup>2)</sup> gegebenen Vorstellung über Molekülbildung heteropolarer Verbindungen den sauren bzw. basischen Charakter anorganischer OH-Verbindungen. Der ganzen KOSSEL'schen Vorstellung nach müssen Atome mit geringerer Wertigkeit gegen Sauerstoff und großem Ionenradius ausgeprägt basische Hydroxyde bilden, während solche mit hoher Wertigkeit und kleinem Ionenradius ausgesprochen saure Hydroxyde liefern, wie es ja durch die Erfahrung bestätigt wird. LAUE betrachtet besonders ausführlich die erste Vertikalspalte des periodischen Systems. Bei den Hydroxyden dieser einwertigen Elemente ist Amphoterie nur bei sehr kleinem Ionenradius zu erwarten. In Frage kommen nur die Kupfer(1)-, Silber- und Gold(1)-Verbindungen. Wegen der Schwierigkeit  $\text{Cu(1)}$ - und  $\text{Au(1)}$ -Hydroxyd rein darzustellen, prüfte LAUE die Frage am  $\text{Ag}_2\text{O}$  und konnte schwach sauren Charakter feststellen.

In der zweiten Gruppe des periodischen Systems finden wir bereits ausgeprägtere Fälle von Amphoterie. Sowohl von  $\text{Be(OH)}_2$ <sup>3)</sup> in der Hauptspalte, wie von  $\text{Zn(OH)}_2$ <sup>4)</sup> in der Nebenspalte dieser

<sup>1)</sup> E. LAUE, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 165 (1924), 325.

<sup>2)</sup> W. KOSSEL, *Ann. d. Phys.* 49 (1916), 303.

<sup>3)</sup> B. BLEYER u. S. W. KAUFMANN, *Z. anorg. Chem.* 82 (1913), 71.

<sup>4)</sup> Vgl. R. FRICKE u. TH. AHRNDTS, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 134 (1924), 344, daselbst ausführliche Literaturangaben.

Gruppe ist die Bildung von Anionen bekannt. Schwach saurer Charakter ist auch am  $\text{HgO}^1)$  nachgewiesen worden. Es ist deshalb zu erwarten, daß auch das Hydroxyd des Cadmiums, welches im periodischen System zwischen Zn und Hg steht, amphoter ist. Der Frage, ob sich beim  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  saurer Charakter nachweisen läßt, ist diese Arbeit gewidmet, und zwar wurde in der Weise vorgegangen, daß die Löslichkeit von  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  in Laugen bestimmt wurde. — Im ersten Teil dieser Arbeit werden die verwendeten Präparate und ihre Darstellung besprochen, im zweiten Teil die Analysenmethoden und Korrekturrechnungen, im dritten die experimentellen Daten und im vierten findet sich die Diskussion und Auswertung der Ergebnisse.

### Literatur.

§ 2. Über die Löslichkeit von  $\text{CdO}$  oder  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  in Laugen liegen bisher keine Versuche vor. Es ist nur von WILSMORE<sup>2)</sup> der Potentialsprung  $\text{Cd}/\text{n}/1\text{-KOH}$  zu  $-0,714\text{ V}$  (gegen die Wasserstoffelektrode) gemessen worden, woraus sich die Konzentration  $[\text{Cd}^{++}] = 3,10^{-11}$  berechnet. Das Löslichkeitsprodukt würde, da die  $\text{OH}'$ -Konzentration von der Größenordnung 1 ist, ebenfalls von der Größenordnung  $10^{-11}$  sein. Da diese Methode nur die Kationen  $\text{Cd}^{++}$ , nicht aber etwa vorhandene Cd-haltige Anionen erfaßt, kommt diese Messung für das vorliegende Problem nicht in Frage. Im übrigen liegen nur Messungen bzw. Berechnungen der Löslichkeit in Wasser vor. Der erste Wert wurde von BODLÄNDER<sup>3)</sup> aus der Zersetzungsspannung des Cadmiumhydroxyds zu  $3,5 \cdot 10^{-3}$  Äqu/Liter bei  $25^\circ$  berechnet, wobei er die Zersetzungsspannung nach der THOMSON'schen Regel aus der Bildungswärme erhält. Zu dieser Berechnung — Näheres siehe LE BLANC, Lehrbuch der Elektrochemie, 11. Aufl., S. 375 — ist die Abscheidungsspannung der  $\text{OH}'$ -Ionen aus normaler Lösung erforderlich. BODLÄNDER berechnet sie auf dem umgekehrten Wege aus der bekannten Löslichkeit des Bleihydroxyds ( $4 \cdot 10^{-4}$  Mol/Liter) und dessen Bildungswärme. Der berechnete Wert hat also die Gültigkeit der THOMSON'schen Regel und die genaue Kenntnis der Bleihydroxydlöslichkeit zur Voraussetzung. — Die Werte von HERZ<sup>4)</sup> (aus Gleichgewichten mit Ammonsalzlösungen)

<sup>1)</sup> G. FUSEYA, *Journ. Am. Chem. Soc.* **42** (1920), 368—71.

<sup>2)</sup> N. T. M. WILSMORE, *Z. phys. Chem.* **35** (1900), 328.

<sup>3)</sup> G. BODLÄNDER, *Z. phys. Chem.* **27** (1898), 66.

<sup>4)</sup> W. HERZ, *Z. anorg. Chem.* **24** (1900), 126.

und von LABENDZINSKI<sup>1)</sup> (aus Potentialmessungen an Elektroden zweiter Art) werden von den Autoren selbst als unsicher bezeichnet (im ersten Fall wegen der Möglichkeit von Komplexbildung, im zweiten wegen Nichtberücksichtigung von Diffusionspotentialen). — In neuester Zeit haben REMY und KUHLMANN<sup>2)</sup> die Löslichkeit auf dem Wege der Leitfähigkeitstitation und der Leitfähigkeitsmessung bestimmt. Sie finden auf dem ersten Wege  $3,74 \cdot 10^{-5}$ , auf dem zweiten  $3,90 \cdot 10^{-5}$  Mol/Liter bei 18°. Wie LAUE<sup>3)</sup> nachweist, haben jedoch REMY und KUHLMANN an ihren Leitfähigkeitsmessungen falsche Korrekturen angebracht. Der Wert  $3,90 \cdot 10^{-5}$  müßte deshalb beträchtlich kleiner sein.

### I. Präparate.

§ 3. Um gut reproduzierbare Werte zu bekommen, war es wünschenswert, ein möglichst wohldefiniertes, am besten kristallisiertes Oxyd oder Hydroxyd zu erhalten. Zu diesem Zwecke wurden ein Oxyd- und drei Hydroxydpräparate hergestellt und durch Leitfähigkeitsmessungen untersucht, ob sie in Wasser eine gut reproduzierbare Löslichkeit hatten, und ob sich der Endwert der Löslichkeit genügend rasch einstellte.

Zuerst wurde ein Cadmiumoxyd in der von REMY<sup>4)</sup> angegebenen Weise hergestellt. Eine Analyse durch Umwandeln in  $\text{CdSO}_4$  ergab 99,53%  $\text{CdO}$ ; irgendwelche Verunreinigung ließ sich nicht nachweisen.

Die Leitfähigkeit der wäßrigen Lösung wurde in einem Gefäß mit eingeschmolzenen Pt-Elektroden bestimmt. Wegen Einzelheiten der Methode sei auf die ausführliche Arbeit von W. BÖTTGER<sup>5)</sup> verwiesen. Nähere Angaben über die Ausführung finden sich in der gleichlautenden Dissertation, Leipzig 1928.

Die Leitfähigkeit der Lösungen dieses Präparates zeigte einen sehr sonderbaren Verlauf. Wurde Oxyd verwendet, das noch nicht mit Wasser in Berührung gekommen war, so hatte die Leitfähigkeit ein ganz ausgesprochenes Maximum, wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist. Dieses Maximum könnte man mit Verschiedenheiten in der Korngröße des Bodenkörpers erklären. Da das Oxyd aus Hydroxyd

<sup>1)</sup> ST. LABENDZINSKI, *Z. Elektrochem.* 10 (1904), 77.

<sup>2)</sup> H. REMY u. A. KUHLMANN, *Z. analyt. Chem.* 65 (1924), 174.

<sup>3)</sup> E. LAUE, l. c., S. 313.

<sup>4)</sup> H. REMY, l. c., S. 173.

<sup>5)</sup> W. BÖTTGER, *Z. phys. Chem.* 46 (1903), 521.

Tabelle 1.

Zeit	$\kappa \cdot 10^6$	Zeit	$\kappa \cdot 10^6$
10'	1,3	60'	9,6
20'	17,8	80'	9,1
30'	14,6	110'	8,85
40'	11,5	140'	8,75
50'	10,1	200'	8,69

CdO: 1. Aufguß  $\kappa_w = 1,28 \cdot 10^{-6}$ .

durch Glühen gewonnen wurde, ist es nicht unwahrscheinlich, daß es sehr feine Teilchen enthält, die eine größere Löslichkeit besitzen als größere; in dem Maße, wie die kleineren Teilchen, deren Löslichkeit das Maximum entspricht, auf Kosten der größeren verschwinden, muß die Leitfähigkeit wieder sinken. Wenn diese Erklärung zutrifft, dürfte bei einem zweiten Aufguß kein Maximum wieder auftreten, da ja die kleinsten Teilchen nicht mehr vorhanden sein sollen. Wie Tabelle 2 zeigt, tritt jedoch auch bei einem

Tabelle 2.

1. Aufguß		2. Aufguß		3. Aufguß		4. Aufguß	
Zeit	$\kappa \cdot 10^6$	Zeit	$\kappa \cdot 10^6$	Zeit	$\kappa \cdot 10^6$	Zeit	$\kappa \cdot 10^6$
30'	14,73	30'	7,59	30'	7,49	60'	8,65
60'	9,52	60'	7,89	60'	7,62		
90'	8,64	90'	8,18	90'	7,70	120'	8,69
120'	8,66	120'	8,40	120'	7,74		
150'	8,62	150'	8,56	150'	7,89	180'	8,59
...	...	180'	8,62	180'	7,84		
		210'	8,68	...	...	ca. 1 Tg.	9,50
1345'	8,13	250'	8,37			„ 1,5 „	9,42
				ca. 1200'	9,45	„ 3 „	9,47
		1365'	7,64				
$\kappa_w = 0,92 \cdot 10^{-6}$		$0,90 \cdot 10^{-6}$		$0,87 \cdot 10^{-6}$		$0,87 \cdot 10^{-6}$	

zweiten Aufguß ein Maximum auf. Erst beim dritten und vierten Aufguß ist es nicht mehr vorhanden. Außerdem tritt die Sättigung der Lösung dann auffällig langsam ein. Die beim vierten Aufguß auftretenden Schwankungen sind vielleicht dadurch zu erklären, daß sich der Bodenkörper beim Rotieren bisweilen auf den Elektroden niederschlug, wodurch kleine Änderungen der Kapazität hervorgerufen worden sein dürften.

Schon dieser Verlauf der Leitfähigkeit ließ das Präparat wenig geeignet für die geplante Untersuchung erscheinen; außerdem hydratisiert sich Cadmiumoxyd in Gegenwart von Lauge,

geht aber nicht quantitativ in Hydroxyd über, so daß ein nicht völlig definierter Bodenkörper vorliegt. Aus diesen Gründen wurde von der Verwendung dieses Präparates abgesehen.

§ 4. VON DE SCHULTEN<sup>1)</sup> ist ein Verfahren zur Darstellung kristallisierten Cadmiumhydroxydes angegeben worden. Er gibt eine Lösung von  $\text{CdJ}_2$  zu hochkonzentrierter  $\text{KOH}$  und erwärmt auf ungefähr  $135^\circ$ . Dabei soll das anfangs ausgefallene Hydroxyd in Lösung gehen und bei langsamem Abkühlen wieder auskristallisieren. Der Versuch wurde wiederholt angestellt, gelang aber nur in einem Falle. Bei allen übrigen Versuchen ging nicht alles in Lösung, so daß das kristallisiert ausfallende Präparat mit dem nicht aufgelösten Niederschlag verunreinigt war. Das Erwärmen konnte nicht übermäßig lang ausgedehnt werden, um die Auflösung zu erzwingen, da dann das Glas zu stark angegriffen und das Präparat mit Silicat verunreinigt wurde. — Eine Analyse des in dem einen Falle erhaltenen Produktes, das zur Unterscheidung von den beiden noch zu erwähnenden Hydroxydpräparaten mit *A* bezeichnet werden möge, hatte folgendes Ergebnis:

		Berechnet für $\text{Cd}(\text{OH})_2$
Glühverlust . . . . .	12,20% $\text{H}_2\text{O}$	12,30% $\text{H}_2\text{O}$
$\text{K}_2\text{O}$ . . . . .	0,28% $\text{K}_2\text{O}$	—
Differenz . . . . .	87,52% $\text{CdO}$	87,70% $\text{CdO}$

Da sich Carbonat nicht nachweisen ließ, schien es berechtigt, den Glühverlust als  $\text{H}_2\text{O}$  anzunehmen. Es ist wahrscheinlich, daß mit dem  $\text{K}_2\text{O}$  Wasser verbunden ist, welches beim Glühen nicht entweicht. Das Kalium wurde trotzdem als  $\text{K}_2\text{O}$  berechnet, da die

Tabelle 3.

1. Aufguß		2. Aufguß		3. Aufguß	
Zeit	$\alpha \cdot 10^6$	Zeit	$\alpha \cdot 10^6$	Zeit	$\alpha \cdot 10^6$
5'	5,88	30'	7,08	30'	6,94
10'	6,57				
15'	6,83	60'	7,18	60'	7,09
20'	7,02				
25'	7,11	90'	7,18	90'	7,15
30'	7,16	120'	7,23	120'	7,17
40'	7,22				
60'	7,28			150'	7,17
90'	7,33			180'	7,18
150'	7,36				
1010'	7,32			1 Tag	7,21
$\alpha_w = 1,100 \cdot 10^{-6}$		$\alpha_w = 0,90 \cdot 10^{-6}$		$\alpha_w = 0,94 \cdot 10^{-6}$	

<sup>1)</sup> DE SCHULTEN, *Compt. rend.* 104 (1885), 72.

Äquivalentgewichte von KOH und  $K_2O$  nur um 19% differieren und es sich im vorliegenden Falle nur um eine sehr geringe Menge handelt. Jod und  $SiO_2$  waren nicht nachzuweisen. Die Leitfähigkeitsmessungen, die in Tabelle 3 wiedergegeben sind, zeigen im Gegensatz zu Tabelle 2 ein ganz normales Bild. Leider mußte mangels Materials von der Verwendung dieses Präparates abgesehen werden.

Ferner wurde die Darstellung eines geeigneten Präparates auf dem von LORENZ<sup>1)</sup> im allgemeinen und von STRECKER<sup>2)</sup> speziell für Cadmiumhydroxyd angegebenen Wege der Elektrolyse eines Alkalisalzes zwischen Cd-Elektroden versucht. Jedoch wurden stets voluminöse, alkalihaltige und schwer auswaschbare Gele erhalten.

§ 5. Nach BONSDORF<sup>3)</sup> gelangt man zu einem wohldefinierten Produkt, wenn man aus einer Lösung von  $Cd(OH)_2$  in konzentriertem Ammoniak das Hydroxyd durch Auskochen des  $NH_3$  wieder ausfällt. So dargestellte Präparate (künftig mit B bezeichnet) waren in der Tat sehr dicht und zeigten bei der Untersuchung der Leitfähigkeit — abgesehen vom ersten Aufguß — verhältnismäßig gut reproduzierbare Werte, welche in Tabelle 4 wiedergegeben sind. Aber beim Rotieren in Lauge wurden stets zu hohe Werte gefunden, und es ließ sich in der Lauge Ammoniak nachweisen, obwohl mit Wasser aus dem Präparat kein Ammoniak mehr ausgewaschen werden konnte. Deshalb wurde auch dieses Produkt B nicht zu den eigentlichen Versuchen verwendet.

Tabelle 4.

1. Aufguß		2. Aufguß		3. Aufguß	
Zeit	$\kappa \cdot 10^6$	Zeit	$\kappa \cdot 10^6$	Zeit	$\kappa \cdot 10^6$
10'	7,03	10'	5,68	10'	5,38
20'	7,11	20'	6,12	20'	5,95
30'	7,20	30'	6,27	30'	6,28
40'	7,22	42'	6,46	50'	6,50
60'	7,24	60'	6,62	70'	6,57
		80'	6,72		
80'	7,23	100'	6,84	115'	6,75
100'	7,21	160'	6,83	135'	6,78
$\kappa_w = 1,12 \cdot 10^{-6}$		$\kappa_w = 1,09 \cdot 10^{-6}$		$\kappa_w = 1,07 \cdot 10^{-6}$	

<sup>1)</sup> R. LORENZ, *Z. anorg. Chem.* **12** (1896), 439.

<sup>2)</sup> O. u. H. STRECKER, *Ref., Z. Elektrochem.* **5** (1898), 132.

<sup>3)</sup> W. BONSDORF, *Z. anorg. Chem.* **41** (1904), 187.

§ 6. Ein anderes Präparat, C, wurde durch Fällen von Cadmiumsulfat mit carbonatfreier Natronlauge hergestellt. Das Präparat wurde durch Dekantieren ausgewaschen und unter Wasser aufbewahrt. Seinem Aussehen nach war es flockig und nicht kristallin. Um ein möglichst gealtertes Produkt zu haben, wurden die Versuche über die Löslichkeit in Lauge erst ein Vierteljahr nach der Herstellung des Präparates begonnen.

Eine Analyse nach Trocknen bei  $105^{\circ}$  unter Kohlensäureabschluß hatte folgendes Ergebnis:

Glühverlust 12,51%  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{CO}_2$  ließ sich qualitativ nicht nachweisen),  
 0,18%  $\text{SO}_3$ ,  
 0,19%  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  
 Differenz 87,12%  $\text{CdO}$ .

Der Differenz 87,12%  $\text{CdO}$  würde nach der Formel  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  ein Wassergehalt von 12,22% entsprechen. In einer Probe wurden die Verunreinigungen nach der Verwendung bestimmt. Die betreffende Substanz war zu vier Aufgüssen mit n/1-NaOH verwendet und in dieser Lauge insgesamt über 80 Stunden rotiert worden. Es wurden gefunden 0,14%  $\text{SO}_3$  und 0,03%  $\text{SiO}_2$ . Daraus geht hervor, daß die Verunreinigung des Bodenkörpers mit Kieselsäure noch weit unter dem von Anfang an vorhandenen Sulfatgehalt bleibt; von der Verwendung paraffinierter Flaschen, die von GJALDBAEK<sup>1)</sup> bei der Bestimmung der Löslichkeit von  $\text{MgO}$  als notwendig erkannt wurde, konnte deshalb abgesehen werden.

Das Ergebnis der Leitfähigkeitsmessungen unmittelbar nach der Herstellung ist in Tabelle 5 wiedergegeben. Die Einstellung

Tabelle 5.

1. Aufguß		2. Aufguß		3. Aufguß	
Zeit	$\kappa \cdot 10^6$	Zeit	$\kappa \cdot 10^6$	Zeit	$\kappa \cdot 10^6$
5'	7,34	20'	6,71	1 Stunde	6,55
10'	7,36	1 Stunde	6,65	2 Stunden	6,53
20'	7,37	2 Stunden	6,65	3 $\frac{1}{2}$ Stunden	6,57
1 Stunde	7,39				
7 Stunden	7,40				
22 „	7,38				
$\kappa_w = 0,92 \cdot 10^{-6}$		$\kappa_w = 1,00 \cdot 10^{-6}$		$\kappa_w = 1,12 \cdot 10^{-6}$	

erfolgte sehr rasch und war gut konstant; aber offensichtlich waren beim 1. Aufguß noch nicht alle löslichen Verunreinigungen aus-

<sup>1)</sup> J. K. GJALDBAEK, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **144** (1925), 145.

gewaschen. Die Messungen wurden 9 Monate nach der Darstellung des Präparates wiederholt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Tabelle 6.

1. Aufguß		2. Aufguß	
Zeit	$x \cdot 10^6$	Zeit	$x \cdot 10^6$
$\frac{1}{2}$ Stunde	6,45	$\frac{1}{2}$ Stunde	6,52
1 „	6,40	1 „	6,52
2 Stunden	6,46	2 Stunden	6,55
$x_w = 0,91 \cdot 10^{-6}$		$x_w = 0,84 \cdot 10^{-6}$	

Mit diesem Präparat wurden alle weiteren Versuche ausgeführt.

## II. Analytischer Teil.

§ 7. Zwecks Bestimmung des Cadmiums wurde untersucht, ob sich die üblichen makrochemischen Bestimmungsmethoden auf die zu erwartenden geringen Mengen übertragen lassen und wo ungefähr ihre Grenzen liegen würden. Es wurden drei Methoden geprüft, und zwar die Bestimmung als  $\text{CdSO}_4$ , die elektrolytische Bestimmung aus ammoniakalischer Lösung und die colorimetrische Bestimmung (als  $\text{CdS}$ ). Wegen Einzelheiten muß auf die gleichlautende Dissertation des Verfassers, Leipzig 1928, verwiesen werden. Zusammenfassend sei nur erwähnt, daß sich Mengen von etwa 1 mg Cd als  $\text{CdSO}_4$  und elektrolytisch bequem bestimmen lassen. Folgende Analysen mögen ein Bild der elektrolytisch erreichbaren Genauigkeit geben:

Elektrolysendauer	Gegeben	Gefunden
20'	0,054 mg Cd	0,08 mg Cd
20'	0,054 „ „	0,05 „ „
15'	0,54 „ „	0,54 „ „
25'	0,54 „ „	0,50 „ „
20'	0,54 „ „	0,56 „ „
25'	1,08 „ „	1,07 „ „
15'	4,50 „ „	4,62 „ „

§ 8. Bei der Analyse der Laugenlösungen mußte je nach der Konzentration verschieden vorgegangen werden. Die n/100-Lösungen enthielten so wenig Cadmium, daß es nur colorimetrisch bestimmbar war. Das Cadmium brauchte in diesem Falle nicht vom Alkali getrennt zu werden. Die Lösung mußte nur mit einem Tropfen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuert und der Überschuß der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  abgeraucht werden.

Dagegen würde sich bei  $n/10$ -Lösungen nach dieser Methode zuviel Neutralsalz bilden, deshalb wurde das Cadmium als CdS abgeschieden, in Sulfat übergeführt und colorimetriert.

Es wurde auch versucht, das Cadmium elektrolytisch vom Alkali zu trennen, indem zu den Laugenlösungen mehr als die äquivalente Menge Ammonsulfat zugesetzt und die so erhaltene ammoniakalische Lösung elektrolysiert wurde. Bei  $n/10$ -Lösungen war jedoch die gelöste Menge Cd zu gering, um exakt gewogen werden zu können; und bei höheren Konzentrationen wurde die Anode deutlich angegriffen. Bei 20—25 Minuten Dauer der Elektrolyse nahm die Anode durchschnittlich um 0,1 mg ab. Offensichtlich wurde wenigstens ein Teil des an der Anode in Lösung gegangenen Metalls auf der Kathode wieder abgeschieden.

1/1 n- und 5 n-Lösungen enthielten genügend Cadmium, um es nach der Fällung als Sulfid und Überführung in Sulfat elektrolytisch zu bestimmen. Die Bestimmung als  $\text{CdSO}_4$  war nicht anwendbar, da durch das einmalige Fällern das Cadmium nicht völlig von Alkali befreit wurde. Die Überlegenheit der elektrolytischen Bestimmung in diesem Falle geht aus folgenden Zahlen hervor.

Gegeben: 0,54 mg Cd = 1,00 mg  $\text{CdSO}_4$  neben 80 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

Gefunden: gravimetrisch 2,3 mg  $\text{CdSO}_4$ , daraus elektrolytisch 0,52 mg Cd.

Die 80 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  entsprechen der Menge, die man durch Neutralisieren von 100 cm<sup>3</sup> 5 n-NaOH erhält.

Wie aus den Tabellen 5 und 6 hervorgeht, ist bei reinem Wasser die Sättigung bereits nach einer halben Stunde erreicht. Bei Laugen konnte die erforderliche Zeit ermittelt werden, indem versucht wurde, das Gleichgewicht von der anderen Seite zu erreichen. Zu diesem Zwecke wurden die betreffenden Lösungen im Wasserbad unter häufigem Umschütteln 30 Minuten auf 80—90° erhitzt. Bei 5 n-Lauge und geringen Bodenkörpermengen wurden selbst nach 14tägigem Rotieren noch wesentliche Unterschiede zwischen heiß bzw. kalt angesetzten Lösungen gefunden. In der Regel genügten 10 Stunden zur Erreichung des Gleichgewichts. Vor dem Filtrieren wurde gewartet, bis sich der Bodenkörper abgesetzt hatte, was — abgesehen von der dickflüssigen 5 n-NaOH — nach kurzer Zeit eingetreten war. Filtriert wurde durch gesinterte Glasfilter der Firma Schott u. Gen., Jena (Katalognummer 33 G, 3, < 7), die es ermöglichten, unter Luftabschluß und im Thermo-

staten zu filtrieren. Die Analyse der Filtrate wurde in der oben beschriebenen Weise durchgeführt.

§ 9. Für den speziellen Fall der Bestimmung der Löslichkeit von  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  in Wasser kommt noch eine Erschwerung hinzu, nämlich die lösende Wirkung der im Wasser stets vorhandenen Kohlensäure; und zwar werden davon alle Bestimmungsmethoden betroffen. In einer kohlensäurefreien Lösung des Hydroxyds werden die Ionenkonzentrationen nur durch das Löslichkeitsprodukt und die Bedingung der Elektroneutralität festgelegt, und man kann aus einer bestimmten Ionenkonzentration oder der Leitfähigkeit ohne weiteres das Löslichkeitsprodukt berechnen. Enthält die Lösung aber gleichzeitig Kohlensäure, so wird das Gleichgewicht gestört und es verschieben sich sämtliche Ionenkonzentrationen. Diese Veränderung kann man rechnerisch ermitteln. Für einwertige Hydroxyde hat nach anderen LAUE<sup>1)</sup> die Verhältnisse ausführlich diskutiert. Er weist selbst darauf hin, daß seine Berechnungsweise unter geringen Änderungen auf zweiwertige Hydroxyde anwendbar ist. Um die Größenordnung der Fehler, die durch Kohlensäure bedingt werden können, kennen zu lernen, schien es unerläßlich, diese Korrekturrechnung durchzuführen.

Es handelt sich in unserem Beispiele um den von LAUE unter D erwähnten Fall: Kohlensäuregleichgewicht in Hydroxydlösungen mit Bodenkörper. Sein Ansatz (S. 314) wurde sinngemäß, wie von ihm S. 323 angegeben, abgeändert. Die Auflösung des Gleichungssystems führte auf eine Gleichung 5. Grades, die empirisch gelöst werden mußte. Die von LAUE mit  $\alpha$  bezeichneten Korrekturen, die an der experimentell ermittelten Metallionenkonzentration anzubringen sind, wurden für bestimmte Werte des Löslichkeitsproduktes von der Größenordnung, wie sie für  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  nach dem Wert von BODLÄNDER und nach eigenen Leitfähigkeitsmessungen zu erwarten war, und bestimmte Kohlensäurekonzentrationen berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 wiedergegeben worden. An Stelle der Kohlensäurekonzentrationen sind in der Tabelle die entsprechenden Leitfähigkeiten des verwendeten Wassers in reziproken  $\text{Ohm} \cdot 10^6$  eingetragen worden. Sämtliche Werte der Tabelle 7 bedeuten Prozente der experimentell bestimmten Me-Konzentration. Die Berechnungen sind mit den von LAUE verwendeten Konstanten durchgeführt.

<sup>1)</sup> E. LAUE, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **165** (1927), 305.

Tabelle 7.

$\kappa_w \cdot 10^6$ $L_p$	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90	1,00	1,10
$5 \cdot 10^{-15}$	-17,4%	-22,7%	-28,2%	-33,8%	-39,1%	-44,3%	-49,1%
$1 \cdot 10^{-14}$	-14,4%	-19,1%	-24,1%	-28,9%	-34,0%	-38,8%	-43,5%
$2 \cdot 10^{-14}$					-29,1%		

Aus dem von BODLÄNDER für  $\text{CdO}$ <sup>1)</sup> angegebenen Löslichkeitswert berechnet sich das Löslichkeitsprodukt zu  $2,1 \cdot 10^{-14}$ ; aus der Tabelle ergibt sich, daß in diesem Falle bei Verwendung eines Leitfähigkeitswassers von  $\kappa_w = 0,90 \cdot 10^{-6}$  an einer Cd-Bestimmung eine Korrektur von fast 30% anzubringen wäre. Aus den S. 324, Tabelle 2 mitgeteilten Leitfähigkeitsmessungen ergibt sich nach Anbringen der weiter unten berechneten Leitfähigkeitskorrektur  $L_p$  zu  $2,3 \cdot 10^{-14}$ . Die Cd-Korrektur würde demnach ebenfalls fast 30% betragen. Da bei Zimmertemperatur  $\text{CdO}$  unter Wasser unbeständig ist und sich freiwillig hydratisiert, ist zu erwarten, daß  $\text{Cd(OH)}_2$  als beständige Modifikation eine geringere Löslichkeit zeigt, was durch die im ersten Teile angeführten Leitfähigkeitsmessungen bestätigt wird. Für das Cadmiumhydroxyd  $C$  z. B. berechnet sich  $L_p$  aus den in Tabelle 6 angegebenen Leitfähigkeitsdaten nach Anbringen der Korrektur zu  $6,6 \cdot 10^{-15}$ . Wie aus der Tabelle 7 ersichtlich ist, würden die Cd-Korrekturen für dieses Präparat als Bodenkörper noch größer werden. Um die Korrekturen auf ein vernünftiges Maß herabzudrücken, müßte mit ultrareinem Wasser gearbeitet werden, das einen geringeren  $\text{CO}_2$ -Gehalt hat, als dem  $\text{CO}_2$ -Partialdruck der Luft entspricht. Eine Löslichkeitsbestimmung von  $\text{Cd(OH)}_2$  auf diesem Wege erscheint deshalb auch bei Vorhandensein einer genügend genauen Cd-Bestimmungsmethode aussichtslos.

Aus diesem Grunde verbot es sich, für die Bestimmung der Löslichkeit in Wasser eine Methode anzuwenden, die auf eine Bestimmung der Cd-Konzentration hinauslief, wie z. B. gewichtsanalytische oder colorimetrische Messungen. Weniger gestört werden Leitfähigkeitsmessungen, weil zur Leitfähigkeit sämtliche Konzentrationen beitragen und Änderungen der einzelnen sich teilweise kompensieren.

Die von LAUE (l. c. S. 313) angegebene Gleichung für die Leitfähigkeitsänderung, welche durch die Wechselwirkung zwischen

<sup>1)</sup> Ob als Bodenkörper  $\text{CdO}$  oder  $\text{Cd(OH)}_2$  vorliegt, ändert im Prinzip nichts an der Berechnung.

Kohlensäure und Hydroxyd bedingt ist, nimmt in unserm Falle folgende Form an:

$$1000 \Delta \kappa = ([\text{Cd}^{++}]_x - [\text{Cd}^{++}]_e) \cdot A_{\text{Cd}} + ([\text{OH}]_x - [\text{OH}]_e) \cdot A_{\text{OH}} \\ + ([\text{HCO}_3]_w - [\text{HCO}_3]_e) \cdot A_{\text{HCO}_3} + [\text{H}]_w \cdot A_{\text{H}} - [\text{CO}_3^{--}]_e \cdot A_{\text{CO}_3^{--}}.$$

Die mit dem Index  $x$  bezeichneten Ionenkonzentrationen in carbonatfreier Hydroxydlösung sind aus dem Löslichkeitsprodukt und der Bedingung der Elektroneutralität leicht zu berechnen. Die Konzentrationen im Leitfähigkeitswasser — mit Index  $w$  — erhält man aus der Leitfähigkeit des verwendeten Wassers, und diejenigen in der carbonathaltigen Hydroxydlösung — in der Gleichung mit dem Index  $e$  versehen — sind aus dem oben erwähnten, abgeänderten Gleichungssystem zu berechnen.

Die von LAUE mit  $\beta$  bezeichneten Korrekturen  $\Delta \kappa - \kappa_w$ , welche zu den gemessenen  $\kappa$ -Werten addiert werden müssen, um die  $\kappa_x$ -Werte zu erhalten, wurden ebenso wie  $\alpha$  für verschiedene Löslichkeitsprodukte und Kohlensäurekonzentrationen berechnet und die Ergebnisse in Tabelle 8 zusammengestellt. Hierbei wurden die von LAUE verwendeten Molarleitfähigkeiten sowie für  $A_{\text{Cd}}$  der Wert 107,8<sup>1)</sup> verwendet:

Tabelle 8.

$10^{+6} K_w$ $L_p$	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90	1,00	1,10
$5 \cdot 10^{-18}$	-0,20%	-0,29%	-0,44%	-0,58%	-0,78%	-1,01%	-1,29%
$1 \cdot 10^{-14}$	-0,20%	-0,28%	-0,41%	-0,57%	-0,76%	-0,98%	-1,24%
$2 \cdot 10^{-14}$					-0,77%		

Ein Vergleich der Tabelle 8 mit 6 und 2 zeigt, daß die Leitfähigkeitskorrekturen für CdO bei Verwendung eines Wassers von der spezifischen Leitfähigkeit  $\kappa_w \cdot 1,00 \cdot 10^{-6}$  etwa 10%, für Cd(OH)<sub>2</sub> Präparat C ungefähr 15% betragen. Eine Unsicherheit haftet allerdings auch dieser Methode noch an: der Leitfähigkeitskorrektur und ebenso der Berechnung der Löslichkeit aus dem  $\kappa_x$ -Werte liegt die Annahme zugrunde, daß Cd(OH)<sub>2</sub> in der betreffenden Konzentration in beiden Stufen völlig dissoziiert ist. Eine zweite Voraussetzung für diese Berechnung besteht darin, daß das Löslichkeitsprodukt für CdCO<sub>3</sub> nicht überschritten wird.

<sup>1)</sup> F. KOHLRAUSCH nach WALDEN, Leitvermögen der Lösungen I. S. 338.

## III. Versuchsergebnisse.

## Löslichkeit in Wasser.

§ 10. Aus den Leitfähigkeiten, die in den Tabellen 2—6 wiedergegeben worden sind, läßt sich mit Hilfe der in Tabelle 8 angegebenen Korrekturen die Löslichkeit der verschiedenen Präparate in kohlensäurefreiem Wasser berechnen. Da die Löslichkeit in Laugen nur mit dem  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ -Präparat C ausgeführt worden ist, interessiert eigentlich nur dessen Wasserlöslichkeit. Doch da letztere Größe von allgemeinem Interesse ist, wurde sie auch für die anderen Präparate ausgerechnet.

Cadmiumoxyd. Beim Cadmiumoxyd konnten als Sättigungswerte nur die Endwerte vom 3. und 4. Aufguß, Tabelle 2, Seite 324 genommen werden. Unter Berücksichtigung des verschiedenen Gewichts, das den einzelnen Werten beigelegt werden muß (was aber in Tabelle 2 nicht mit angegeben worden ist), erhält man folgende wahrscheinlichste Werte:

	3. Aufguß	4. Aufguß	
$\alpha_s$	$9,45 \cdot 10^{-6}$	$9,48 \cdot 10^{-6}$	Interpolation in Tabelle 8 liefert die Korrekturen
$\beta$	$-0,71 \cdot 10^{-6}$	$-0,71 \cdot 10^{-6}$	
$\alpha_x$	$8,74 \cdot 10^{-6}$	$8,77 \cdot 10^{-6}$	Mittel $8,76 \cdot 10^{-6}$ , hieraus mit Hilfe der Ionenbeweglichkeiten (vgl. S. 332).
Löslichkeit = $1,79 \cdot 10^{-5}$ Mol $\text{CdO}$ /Liter.			
$L_p = 2,3 \cdot 10^{-14}$ .			

Cadmiumhydroxyd. Für die Hydroxydpräparate erhält man folgende Werte:

Präparat A. Tabelle 3 (kristallin, alkalihaltig).			
	1. Aufguß	2. Aufguß	3. Aufguß
$\alpha_s$	$7,33 \cdot 10^{-6}$	$7,23 \cdot 10^{-6}$	$7,21 \cdot 10^{-6}$
$\beta$	$-0,99 \cdot 10^{-6}$	$-0,77 \cdot 10^{-6}$	$-0,86 \cdot 10^{-6}$
$\alpha_x$	$6,34 \cdot 10^{-6}$	$6,46 \cdot 10^{-6}$	$6,35 \cdot 10^{-6}$
Mittel: $6,38 \cdot 10^{-6}$			
Löslichkeit = $1,30 \cdot 10^{-5}$ Mol $\text{Cd}(\text{OH})_2$ /Liter			
$L_p = 8,8 \cdot 10^{-15}$			

Präparat B, Tabelle 4 (aus Ammoniak umkristallisiert).

	2. Aufguß	3. Aufguß	
$\alpha_s$	$6,83 \cdot 10^{-6}$	$6,76 \cdot 10^{-6}$	
$\beta$	$-1,26 \cdot 10^{-6}$	$-1,20 \cdot 10^{-6}$	
$\alpha_x$	$5,57 \cdot 10^{-6}$	$5,56 \cdot 10^{-6}$	Mittel: $5,57 \cdot 10^{-6}$
Löslichkeit = $1,14 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter.			
$L_p = 5,9 \cdot 10^{-15}$ .			

## Präparat C (gefällt).

## a) Unmittelbar nach Herstellung, Tabelle 5.

$\alpha_e$	$6,67 \cdot 10^{-6}$	$6,53 \cdot 10^{-6}$	
$\beta$	$-1,00 \cdot 10^{-6}$	$-1,29 \cdot 10^{-6}$	
$\alpha_x$	$5,67 \cdot 10^{-6}$	$5,24 \cdot 10^{-6}$	Mittel: $5,45 \cdot 10^{-6}$

Löslichkeit =  $1,11 \cdot 10^{-5}$  Mol/Liter.

$$L_p = 5,5 \cdot 10^{-15}.$$

## b) Nach 9 Monaten, Tabelle 6.

$\alpha_e$	$6,44 \cdot 10^{-6}$	$6,53 \cdot 10^{-6}$	
$\beta$	$-0,79 \cdot 10^{-6}$	$-0,65 \cdot 10^{-6}$	
$\alpha_x$	$5,65 \cdot 10^{-6}$	$5,88 \cdot 10^{-6}$	Mittel: $5,77 \cdot 10^{-6}$

Löslichkeit =  $1,18 \cdot 10^{-5}$  Mol/Liter

$$L_p = 6,5 \cdot 10^{-15}$$

Mittel aus a) und b): Löslichkeit =  $1,15 \cdot 10^{-5}$  Mol/Liter

$$L_p = 6,0 \cdot 10^{-15}.$$

Es sei noch bemerkt, daß sich der letzte Wert gravimetrisch wenigstens der Größenordnung nach bestätigen ließ. Der Löslichkeit von  $1,15 \cdot 10^{-5}$  Mol/Liter entsprechend wären in  $100 \text{ cm}^3$  0,13 mg Cd zu erwarten. Als Mittel von acht elektrolytischen Bestimmungen wurden 0,10 mg Cd gefunden, doch muß hinzugefügt werden, daß die Einzelwerte von 0,04—0,20 mg schwankten. Die Ursache dieser schlechten Reproduzierbarkeit mag in dem oben erwähnten, starken Einfluß der Kohlensäure liegen.

## Löslichkeit in Laugen.

§ 11. Die Ergebnisse der Löslichkeitsbestimmungen in Natronlauge sind in Tabelle 9 zusammengestellt. Sämtliche Ergebnisse sind in Milligramm Cd/100  $\text{cm}^3$  angegeben.

Tabelle 9.

	Konzentration	Bodenkörper	Rotationsdauer	Aufguß	kalt	heiß
1	0,01-n	a 2,5 g	?	2.	0,115	
2	"	b 0,02 g	15 Stunden	2.	0,025	
3	"	c 2,5 g	15 "	1.	0,013*)	
4	"	c 2,5 g	25 "	2.		0,015)
5	"	d 2,5 g	15 "	1.	<b>0,013*)</b>	
6	"	d 2,5 g	25 "	2.		0,015
7	0,1-n	e (0,5 g?)	2 $\frac{1}{2}$ "	2.	0,008	
8	"	e (0,5 g?)	3 "	3.	0,008	
9	"	e (0,5 g?)	2 $\frac{1}{4}$ "	4.	0,010*)	
10	"	e (0,5 g?)	3 "	5.	0,013*)	
11	"	e (0,5 g?)	3 "	6.	0,010	
12	"	e (0,5 g?)	3 "	7.	0,009	
13	"	h (0,5 g?)	2 $\frac{1}{4}$ "	2.	0,005	
14	"	h (0,5 g?)	3 "	3.	0,008	
15	"	c 2,5 g	20 "	4(2.)		0,02*)
16	"	c 2,5 g	14 Tage	5(3.)	0,01	
17	"	d 2,5 g	20 Stunden	4(2.)	0,03*)	
18	"	d 2,5 g	14 Tage	5(3.)		0,02*)

Tabelle 9. (Fortsetzung.)

	Konzentration	Bodenkörper	Rotationsdauer	Aufguß	kalt	heiß
19	1,0-n	e (0,5 g?)	15 Stunden	8(1.)	0,07	
20	"	e (0,5 g?)	6 "	9(2.)	0,06	
21	"	e (0,5 g?)	15 "	10(3.)	0,06	
22	"	e (0,5 g?)	6 "	11(4.)	0,04	
23	"	e (0,5 g?)	5 "	12(5.)	0,05	
24	"	f 0,5 g	19 "	3(1.)	0,06	
25	"	f 0,5 g	19 "	4(2.)	0,07	
26	"	g 1,0 g	23 "	3.	<b>0,13</b>	
27	"	g 1,0 g	22 "	4.	<b>0,05</b>	
28	"	i 1,0 g	6 "	1.	0,05	
29	"	c 2,5 g	50 "	6(1.)		0,10
30	"	c 2,5 g	42 "	7(2.)		0,04
31	"	c 2,5 g	44 "	8(3.)	0,05	
32	"	k 2,5 g	15 "	3(1.)	0,08	
33	"	k 2,5 g	6 "	4(2.)	0,08	
34	"	d 2,5 g	50 "	6(1.)	0,12	
35	"	d 2,5 g	42 "	7(2.)	0,10	
36	"	d 2,5 g	44 "	8(3.)		0,05
37	5,0-n	e (0,5 g?)	15 Stunden	17(5.)	0,59	
38	"	e (0,5 g?)	15 "	18(6.)	0,45	
39	"	e 0,5 g	14 "	19(7.)	0,32	
40	"	f 0,5 g	17 "	2.	0,61	
41	"	l 0,5 g	13 "	1.	<b>0,40</b>	
42	"	l 0,5 g	44 "	2.	0,44	
43	"	l 0,5 g	14 "	3.		<b>1,10</b>
44	"	l 0,5 g	14 Tage	5.		0,74
45	"	l 0,5 g	11 "	6.	0,48	
46	"	i 1,0 g	6 Stunden	8(4.)	0,54	
47	"	i 1,0 g	15 "	9(5.)	0,70	
48	"	i 1,0 g	15 "	10(6.)	0,25	
49	"	i 1,0 g	21 "	11(7.)	0,33	
50	"	i 1,0 g	15 "	12(8.)	0,42	
51	"	c 2,5 g	5 Tage	9(1.)	0,88	
52	"	c 2,5 g	3 "	10(2.)		<b>1,20</b>
53	"	c 2,5 g	5 "	11(2.)		0,59
54	"	d 2,5 g	5 "	9(1.)		1,10
55	"	d 2,5 g	3 "	10(2.)	<b>0,93</b>	
56	"	d 2,5 g	5 "	11(3.)	1,30	
57	"	m 12,5 g	8 Stunden	1.	<b>1,02</b>	
58	"	m 12,5 g	14 "	2.	1,09	
59	"	m 12,5 g	15 "	3.		1,10
60	"	m 12,5 g	67 "	4.		1,14

§ 12. Ein Umstand, dem vermutlich die mangelhafte Reproduzierbarkeit zugeschrieben werden muß, ist die Möglichkeit von Veränderungen der Beschaffenheit des Bodenkörpers. Durch die in Tabelle 6 wiedergegebenen Leitfähigkeitsbestimmungen war gezeigt worden, daß der Bodenkörper unter Wasser und bei normaler Temperatur nicht alterte. Unter dem Einfluß der Laugen scheint jedoch eine Veränderung einzutreten. Besonders auffällig sind die Versuche 29—31 und 34—36 mit dem Bodenkörpern c und d. Bei

fortschreitender Behandlung mit Lauge tritt ein auffälliges Absinken der Löslichkeit ein, wie die beiden Zahlenreihen 0,10 (heiß); 0,04 (heiß); 0,05 (kalt) und 0,12 (kalt); 0,10 (kalt); 0,05 (heiß) zeigen. Beim Übergang zu noch konzentrierterer Lauge wiederholt sich das Absinken bei dem Bodenkörper c, wie die Versuche 51—53 mit folgenden Ergebnissen zeigen: 0,88 (kalt); 1,20 (heiß); 0,59 (heiß). Dabei scheint eine ziemlich beträchtliche Dauer der Einwirkung erforderlich zu sein; denn beim ersten bei höherer Temperatur — wie S. 329 beschrieben — angesetzten Aufguß ist noch der hohe Wert 1,20 erreicht worden; erst beim zweiten heißen Ansetzen tritt der krasse Abfall ein. Der Bodenkörper d, der bei einer Parallelreihe nur einmal erhitzt wurde, zeigt den starken Rückgang überhaupt nicht, wie aus den Versuchen 54—56 hervorgeht: 1,10 (heiß); 0,93 (kalt); 1,30 (kalt).

Tabelle 10.

Zeit	1. Aufguß	2. Aufguß	3. Aufguß	4. Aufguß
$\frac{1}{2}$ Stunde	5,40	6,50	6,02	6,09
1 „	5,46	6,55	6,17	6,07
2 Stunden	5,46	6,55	6,27	
$\kappa_{10} \cdot 10^{-6}$	(0,95?)	0,95	0,62	0,62
Mittel	5,44	6,53	6,15	6,08
Korrektur	?	-0,84	-0,32	-0,32
$\kappa_x \cdot 10^6$		5,69	5,83	5,76

$$\text{Mittel } 5,76 \cdot 10^{-6} \quad \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$$

$$\text{Löslichkeit} = 1,18 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/Liter}$$

Um zu sehen, ob mit den Bodenkörpern eine Veränderung vor sich gegangen war, wurden damit nach den Versuchen 53 bzw. 56 Leitfähigkeitsversuche angestellt. Die Lauge wurde durch Dekantieren ausgewaschen. Bei d konnte nichts Auffälliges festgestellt werden. Die Leitfähigkeit war anfangs zu hoch — wahrscheinlich infolge Alkaligehaltes — und näherte sich bei den weiteren Aufgüssen dem normalen Werte. Anders war das Verhalten des Bodenkörpers c. Die damit erhaltenen Leitfähigkeiten sind in Tabelle 10 wie in den früheren Tabellen in  $10^{-6}$  reziproken Ohm wiedergegeben. Der erste Aufguß zeigt eine Leitfähigkeit, die 20% niedriger ist, als alle bisher gemessenen Werte. Jedoch schon beim nächsten Aufguß wird die normale Leitfähigkeit wieder erreicht, und das Mittel aus diesem und den beiden folgenden Aufgüssen liefert einen Löslichkeitswert, der mit den früher angeführten gut übereinstimmt.

§ 13. Eine andere mögliche Fehlerquelle bestand darin, daß Cadmiumhydroxyd in Lauge kolloid hätte gelöst werden können.

Die Frage, ob eine Substanz echt oder kolloid gelöst ist, läßt sich nach einer von Wo. OSTWALD<sup>1)</sup> ausgesprochenen allgemeinen Peptisationsregel entscheiden, welche besagt, daß die peptisierte Menge im Gegensatz zu molekulardispers Gelöstem abhängig von der Bodenkörpermenge ist. Um zu zeigen, daß das Cadmiumhydroxyd echt und nicht kolloid gelöst ist, mußte deshalb nachgewiesen werden, daß die Löslichkeit unabhängig von der Menge des Bodenkörpers ist. Bei den Versuchen mit 5 n-NaOH wurde deshalb die Bodenkörpermenge im Verhältnis 1:25 variiert. Wie aus den Ergebnissen in Tabelle 9 hervorgeht, läßt sich eine klare Abhängigkeit von der Bodenkörpermenge nicht feststellen. Besonders zeigen die bei höherer Temperatur angesetzten Proben keinerlei Gang, sondern nur den oben erwähnten Alterungseffekt. Daraus darf wohl mit einiger Sicherheit geschlossen werden, daß wenigstens ein großer Teil des gefundenen Cadmiumhydroxyds echt gelöst ist.

Es sei noch bemerkt, daß die filtrierten Lösungen nicht in allen Fällen keinen Tyndalleffekt zeigten. In den Fällen, wo kein Effekt festgestellt wurde, ist das Ergebnis in Tabelle 9 fett gedruckt worden. Es sind dies keinesfalls die niedrigsten Werte, wie es sein müßte, falls der in den anderen Lösungen beobachtete Tyndalleffekt durch kolloid gelöstes  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  verursacht wäre. Vermutlich stammt der Effekt von Glas- oder Kieselsäureteilchen aus den Glasfiltern; denn es konnte beobachtet werden, daß bei längerem Stehen der Lauge in den Filtern das feinverteilte Glas so stark angegriffen wurde, daß sich mit bloßem Auge sichtbare Teilchen ablösten.

§ 14. Die ersten unsicheren Ergebnisse legten die Vermutung nahe, daß das gelöste Cadmium im Filter adsorbiert würde. Um diese Frage zu prüfen, wurde eine Lösung von Cadmiumhydroxyd in 5 n-NaOH, die bei höherer Temperatur hergestellt und durch ein besonders dichtes Filter filtriert worden war, in kleinen Anteilen durch ein zweites, ungebrauchtes Filter filtriert und die Cd-Konzentration in den verschiedenen Anteilen bestimmt. Hätte Adsorption in dem Maße, daß sie für diese Versuche als Fehlerquelle in Frage gekommen wäre, stattgefunden, so hätte mindestens die erste Portion eine geringere Konzentration an Cd haben müssen. Ein derartiger Effekt war nicht festzustellen; die ersten 100 cm<sup>3</sup> enthielten 17,8 mg Cd, während in dem gleichen Volumen vor der zweiten Filtration 17,5 mg gefunden wurden. Auch ließ sich im

<sup>1)</sup> Wo. OSTWALD, *Koll.-Ztschr.* 41 (1927), 163.

Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 174.

zweiten Filter nach Filtration von 700 cm<sup>3</sup> und möglichst vollkommenem Absaugen der Flüssigkeit nur 0,37 mg Cd nachweisen. Die Konzentrationsänderung, die durch Adsorption am Filter verursacht sein könnte, kann demnach nur minimal sein. Um aber auch der bloßen Möglichkeit vorzubeugen, wurden die Filter während längerer Versuchsreihen mit gleicher Laugenkonzentration ohne Reinigung zu mehreren Versuchen verwendet und die ersten durch ein gereinigtes Filter gegebenen Proben verworfen.

Tabelle 11.

NaOH	Cd(OH) <sub>2</sub>
0,00-n	1,2 · 10 <sup>-5</sup> Mol/Lit.
0,01-n	0,13 · 10 <sup>-5</sup> „
0,1-n	0,13 · 10 <sup>-5</sup> „
1,0-n	0,7 · 10 <sup>-5</sup> „
5,0-n	9,0 · 10 <sup>-5</sup> „

Unter Berücksichtigung aller Fehlerquellen und des verschiedenen Gewichtes, das den einzelnen Bestimmungen beigelegt werden muß, ergeben sich für die Löslichkeit des Cd(OH)<sub>2</sub> die in Tabelle 11 wiedergegebenen Werte. Sie steigen in konzentrierten Lösungen stark an, nachdem sie zwischen 0,01- und 0,1-n ein Minimum durchlaufen haben.

#### Diskussion des Ergebnisses.

§ 15. Ehe aus der Löslichkeitserhöhung in Lauge auf sauren Charakter des Cd(OH)<sub>2</sub> geschlossen werden darf, muß zuvor noch gezeigt werden, daß dieser Effekt nicht nur eine Folge der erhöhten Elektrolytkonzentration ist. Bekanntlich steigt die Löslichkeit jedes Elektrolyten, wenn man durch irgendeinen Zusatz die Ionenkonzentration erhöht. BRÖNSTED<sup>1)</sup> hat gezeigt, daß diese interionische Wirkung so groß werden kann, daß bei gleichionigem Zusatz die Zurückdrängung der Löslichkeit, die nach dem Massenwirkungsgesetz eintreten müßte, überkompensiert wird, und daß bei weiterer Erhöhung des Zusatzes die Löslichkeit ansteigt. Letztere durchläuft demnach ein Minimum, dessen ungefähre Lage BRÖNSTED für 1—1-, 2—2- und 3—3-wertige Salze unter Verwendung einer Näherungsformel für die Aktivitätskoeffizienten berechnet hat, und zwar findet er, daß das Minimum bei folgenden Gesamtkonzentrationen liegen müßte: 7,5; 0,12; 0,01. Könnte man die Lage dieses Minimums für den vorliegenden Elektrolyttypus berechnen, so könnte die

<sup>1)</sup> J. N. BRÖNSTED, *J. Am. Chem. Soc.* 42 (1920), 761.

Frage durch Vergleich des berechneten Minimums mit dem gefundenen entschieden werden. Man würde zu dieser Berechnung eine Näherungsformel für den Aktivitätskoeffizienten dieses Elektrolyttypus oder für den einzelner Ionen brauchen. Eine Formel letztgenannter Art ist zwar früher von BJERRUM<sup>1)</sup> angegeben worden. Wie er selbst angibt<sup>2)</sup>, erfüllt sie aber eine von ihm abgeleitete thermodynamische Bedingung nicht.

Es läßt sich nur qualitativ sagen, daß im vorliegenden Falle der interionische Effekt — also die löslichkeitserhöhende Wirkung — größer als bei 1—1-wertigen und kleiner als bei 2—2-wertigen sein wird. Dagegen ist die löslichkeitsvermindernde Massenwirkung in unserem Falle proportional dem Quadrat der zugesetzten Menge. Deshalb ist zu erwarten, daß der erhöhende Faktor den erniedrigenden erst bei sehr hohen Konzentrationen überwiegt. Das zwischen 0,01- und 0,1-n liegende Minimum kann also schwerlich durch interionische Effekte allein bedingt sein.

Infolge der Unmöglichkeit, auf rechnerischem Wege zum Ziele zu gelangen, bleibt nur übrig, analoge Fälle der Löslichkeit 2—1-wertiger Elektrolyte in Lösungen 1—1-wertiger mit einem gleichen Ion heranzuziehen. Am  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  selbst läßt sich der Neutralsalzeffekt schlecht prüfen; denn da die Anwesenheit von Neutralsalz die Anwendung der Leitfähigkeitsmethoden verhindert, wäre man auf die Bestimmung der Cd-Konzentration angewiesen, die in neutralen Lösungen durch sehr große Kohlensäurefehler gestört wird, wie S. 331 näher auseinandergesetzt worden ist (vgl. auch S. 334). Derartige Fälle sind von NOYES und BRAY<sup>3)</sup> und HARKINS<sup>4)</sup> gemessen bzw. zusammengestellt worden. NOYES und BRAY haben die Beispiele  $\text{PbCl}_2$  in  $\text{KCl}$ ,  $\text{Ti}_2\text{C}_2\text{O}_4$  in  $\text{TiNO}_3$ - und  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in  $\text{NaOH}$ -Lösung bis 0,2-n graphisch dargestellt. Ihre Löslichkeitskurven zeigen bis 0,2-n kein Minimum, sondern sind noch im Abnehmen begriffen. Diesen von anderen Autoren zitierten Werten fügen sie u. a. Bestimmungen der Löslichkeit von  $\text{Ti}_2\text{SO}_4$  in  $\text{TiNO}_3$  hinzu. Auch in diesem Fall ist bis 0,12-n — der höchsten angegebenen Konzentration — eine stetige Abnahme der Löslichkeit gefunden worden. HARKINS hat u. a. folgende Löslichkeiten bestimmt:  $\text{PbCl}_2$  in  $\text{KCl}$ ,  $\text{Ti}_2\text{C}_2\text{O}_4$  in  $\text{TiNO}_3$ ,  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  in  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$  in  $\text{KBrO}_3$ ,

<sup>1)</sup> N. BJERRUM, vgl. H. BÄCKSTRÖM, *Z. phys. Chem.* 97 (1921), 179.

<sup>2)</sup> N. BJERRUM, *Z. phys. Chem.* 104 (1923), 406.

<sup>3)</sup> A. NOYES u. W. BRAY, *J. Am. Chem. Soc.* 33 (1911), 1643.

<sup>4)</sup> W. HARKINS, *J. Am. Chem. Soc.* 33 (1911), 1807.

die beiden ersten Beispiele bis 0,20-n, die letzten bis 0,10-n. Auch die graphische Darstellung dieser Versuche (l. c. S. 1822) ergibt Kurven, die bis zu den höchsten Konzentrationen im Abnehmen begriffen sind. Zwischen 0,01- und 0,1-n ist in keinem Fall ein Minimum beobachtet worden. Somit ist der Schluß gerechtfertigt, daß  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  schwach sauren Charakter besitzt.

§ 16. Die gemessenen Zahlen gestatten zwar infolge der ihnen anhaftenden großen Fehlermöglichkeiten keine exakte Berechnung des Aktivitätsproduktes, wie sie von LAUE für Silberhydroxyd gegeben werden konnte; aber es ist immerhin möglich, die Größenordnung nach der von LAUE<sup>1)</sup> ausführlich abgeleiteten Formel

$$Ap_s = A_{\text{HCdO}_2'} \cdot A_{\text{H}^+} = \frac{k_{W_0} \cdot c_{\text{HCdO}_2'}}{c_{\text{OH}'}} \cdot \left( \frac{p}{p_0} \right)^r$$

zu berechnen.

Hierin bedeutet  $k_{W_0}$  die Dissoziationskonstante des reinen Wassers,  $p$  den Dampfdruck der Lösung,  $p_0$  den des Lösungsmittels;  $r = 1 + n_{\text{OH}'} - n_{\text{HCdO}_2'}$ , wobei  $n$  die Hydratationszahlen der Ionen sind. In Tabelle 12 sind die Ergebnisse dieser Berechnung zusammengestellt und zwar in der ersten Spalte unter Vernachlässigung des erwähnten Faktors (d. h.  $r = 0$ ), in der zweiten für  $r = 2$ . Von 0,1—5-n ergibt sich in der Tat ein annähernd konstantes Aktivitätsprodukt von der Größenordnung  $1 \cdot 10^{-19}$ .

Tabelle 12.  
Aktivitätenprodukt der „Cadmiumsäure.“

$c_{\text{NaOH}}$	$\frac{c_{\text{HCdO}_2'}}{c_{\text{OH}'}} \cdot k_{W_0} \cdot 10^{19}$	$A_p(r = 2)$
0,100	1,5	$1,5 \cdot 10^{-19}$
1,00	0,8	$0,7 \cdot 10^{-19}$
5,00	2	$1 \cdot 10^{-19}$

$$A_{p_s} = A_{\text{HCO}_2'} \cdot A_{\text{H}^+} = \frac{c_{\text{HCdO}_2'}}{c_{\text{OH}'}} \cdot k_{W_0} \cdot \left( \frac{p}{p_0} \right)^r$$

Die vorliegende Arbeit wurde in der Chemischen Abteilung des Physikalisch-chemischen Instituts der Universität Leipzig ausgeführt.

Es sei mir gestattet, Herrn Geheimrat Prof. Dr. LE BLANC für das mir erwiesene Wohlwollen und das Interesse an der Arbeit, Herrn Prof. Dr. BÖTTGER für die Anregung zu der Arbeit und die großzügige, vielseitige Unterstützung meinen Dank auszusprechen.

<sup>1)</sup> E. LAUE, l. c. S. 360.

**Zusammenfassung.**

§ 17. Zur Prüfung der Frage, ob  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  sauren Charakter zeigt, wurde seine Löslichkeit in Wasser und in  $\text{NaOH}$ -Lösungen bei  $25^\circ$  gemessen.

Zu diesem Zwecke wurden die Bestimmungsmethoden des Cadmiums als  $\text{CdSO}_4$  und die elektrolytische Abscheidung aus ammoniakalischer Lösung sowie die colorimetrische Bestimmung als  $\text{CdS}$  in bezug auf ihre Anwendbarkeit auf kleine Mengen untersucht.

Die Löslichkeit in Wasser wurde an einem  $\text{CdO}$ - und drei  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ -Präparaten durch Leitfähigkeitsmessungen bestimmt. Es wurden folgende Werte gefunden:

**Löslichkeit in Wasser.**

Präparat	Löslichkeit bei $25^\circ$
$\text{CdO}$	$1,70 \cdot 10^{-5}$ Mol/Lit.
$\text{Cd}(\text{OH})_2$ ; kristallin; 1% Alkali . . . . .	$1,30 \cdot 10^{-5}$ „
$\text{Cd}(\text{OH})_2$ ; aus Ammoniak . . . . .	$1,14 \cdot 10^{-5}$ „
$\text{Cd}(\text{OH})_2$ ; in großer Verdünnung gefällt; nach Herstellung . . . . .	$1,11 \cdot 10^{-5}$ „
nach 9 Monaten . . . . .	$1,18 \cdot 10^{-5}$ „

Hierbei wurde der Einfluß der Kohlensäure auf die Löslichkeitsbestimmung von Hydroxyden 2-wertiger Metalle rechnerisch ermittelt.

Die Löslichkeit in  $\text{NaOH}$ -Lösungen wurde aus Gründen, die ausführlich dargelegt wurden, nur an einem  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ -Präparat bestimmt.

Aus dem Verlauf dieser Löslichkeit im Vergleich mit analogen Beispielen wurde auf schwach sauren Charakter des Cadmiumhydroxyds geschlossen. Unter Verwendung der modernen Theorie der starken Elektrolyte (BJERRUM) wurde die Größenordnung des Aktivitätsprodukts der Cadmiumsäure zu  $1 \cdot 10^{-19}$  berechnet.

*Leipzig, Chemische Abteilung des Physikalisch-chemischen Instituts der Universität, Juni 1928.*

Bei der Redaktion eingegangen am 13. Juni 1928.

## Mineralsynthetische Studien am Sapphirin.

Von E. DITTLER.

Mit 2 Figuren im Text und einer Tafel.

Unter den seltenen gesteinsbildenden Mineralien bietet der Sapphirin insofern ein besonderes Interesse, als er ähnlich dem Prismatin und Kornerupin zweifellos instabilen Verhältnissen<sup>1)</sup> seine Entstehung verdankt.

Das Mineral findet sich in kleinen, linsenförmigen Einlagerungen im Gneis und Glimmerschiefer bei Fiskernäs an der Westküste von Grönland, im Granulit von Paderu, Distrikt Vizagapatan (Madras, Indien), in Pegmatiten Madagaskars und ist in neuerer Zeit von H. P. CORNELIUS auch im Val Codera, südlich von Chiavenna in den durch Kontaktmetamorphose entstandenen kinzigitähnlichen Gesteinen aufgefunden worden.<sup>2)</sup>

Seine Begleiter sind hier Bronzit, Sillimanit, Cordierit oder Biotit, wobei Sapphirin und Cordierit sich gegenseitig umhüllen. Von besonderem genetischen Interesse sind die Vorkommen von Vizagapatan, die neben Sapphirin auch beträchtliche Mengen Spinell führen.

Eine eingehende chemische und optische Untersuchung des Sapphirins vom Val Codera und seines Muttergesteines ist in jüngster Zeit von H. P. CORNELIUS gemeinsam mit dem Verfasser<sup>3)</sup> ausgeführt worden. Hier soll das Ergebnis einer Reihe von Versuchen mitgeteilt werden, welche das Verhalten dieses interessanten Mineralen bei hohen Temperaturen und seine Synthese betreffen.

Mit Rücksicht auf die von G. A. RANKIN und H. E. MERWIN mitgeteilte Darstellung des Cordierit ( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ )<sup>4)</sup>, schien auch die Darstellung des kieselsäureärmeren Sapphirin nicht

<sup>1)</sup> P. NIGGLI, Gesteinsmetamorphose I. Teil (1924), 387.

<sup>2)</sup> H. P. CORNELIUS, *Centralbl. f. Min., Geol. u. Pal.* 1916, S. 265.

<sup>3)</sup> H. P. CORNELIUS u. E. DITTLER, *Neues Jahrb. f. Mineral., Geol. u. Pal.* 1928.

<sup>4)</sup> G. A. RANKIN u. H. E. MERWIN, *The Ternary System MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>*, *Am. Journ. of Sci.* 45 (1918), 301; J. MOROZEWICZ, *Tscherm. Min. Mitt.* 18 (1899), 68.

aussichtslos, besonders wenn man die in der Literatur angegebenen anhydrischen Sapphirine zum Vergleich heranzieht; sowohl bei Cordierit wie bei Sapphirin kann es sich bei einem Versuch der Synthese aus dem trockenen Schmelzfluß nur um wasserfreie Verbindungen handeln, deren Bildungsweise von derjenigen der Naturprodukte erheblich abweichen wird.

Ähnlich wie der natürliche Cordierit enthält auch der Sapphirin gewöhnlich etwas Wasser, während für andere Vorkommen weder ein Glühverlust noch Wasser angegeben wird (Madagaskar, St. Urbain, Quebec). Der Wassergehalt wechselt von 0,31% bis 1,60%. A. LACROIX fand an Stelle des Wassers im Sapphirin von Itrongaby (Madagaskar) 0,75% Bor und auch der Sapphirin von Fiskernäs soll etwas Bor enthalten. Der mehrfach gefundene geringe Borgehalt würde darauf schließen lassen, daß das analytisch gefundene Wasser als Hydroxyl vorliegt.

Die Analyse des Sapphirins vom Val Codera, nach Abzug des hygroskopischen Wassers auf 100 berechnet, war:

	% <sup>1)</sup>	Mol.-Quot.	
SiO <sub>2</sub> . . . . .	15,21	2,554	Mittelwerte
TiO <sub>2</sub> . . . . .	0,25		zweier Analysen
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	61,76	6,043	
FeO . . . . .	4,32	4,730	5,618
MnO . . . . .	0,12		
CaO . . . . .	0,49		
MgO . . . . .	16,25		
H <sub>2</sub> O . . . . .	1,60	0,888	
	100,00		

Bor wurde in unserem Mineral in analytisch nachweisbarer Menge nicht festgestellt.

Die älteren Analysen des Sapphirins von Fiskernäs (Grönland) entsprechen etwa den Formeln  $4\text{MgO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  bis etwa  $5\text{MgO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ .<sup>2)</sup>

CH. H. WARREN<sup>3)</sup> fand für einen anderen Sapphirin aus einem Ilmenitgestein von St. Urbain, Quebec das Verhältnis

$$\text{RO} : \text{R}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 4,53 : 5,31 : 2,00.$$

Die oben angeführte Analyse gibt das von A. LACROIX<sup>4)</sup> gefundene Molekularverhältnis  $11(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{H}_2)\text{O} \cdot 12\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$  fast

<sup>1)</sup> Analyse von E. DITTLER.

<sup>2)</sup> C. DOELTER, Handbuch d. Mineralchemie II, 2, 628.

<sup>3)</sup> CH. H. WARREN, *Am. Journ. Sci.* **33** (1912), 272.

<sup>4)</sup> A. LACROIX, *Compt. rend.* **155** (1912), 672; G. A. RANKIN und H. E. MERWIN, l. c. S. 342.

genau wieder; hierbei ist das Verhältnis der zweiwertigen Metalle zu  $H_2O$  wie 5:1.

Möglicherweise kommt dem Sapphirin überhaupt keine konstante Formel zu, sondern es liegen ähnlich wie bei dem Cordierit Mischungen von mehreren Molekeln vor, die innerhalb gewisser Grenzen schwanken.

Damit stimmt überein, daß die Sapphirine verschiedener Herkunft auch in der Dichte und im Brechungsexponenten variieren, indem diese Konstanten mit zunehmendem Magnesiumgehalt abzunehmen scheinen (Sapphirine von Madagaskar).<sup>1)</sup>

Nach B. GOSSNER<sup>2)</sup> käme der Sapphirin nahe einer isomorphen Mischung von  $3Al_2O_3 \cdot MgO$  (diese Verbindung existiert nicht!) und  $3SiO_3 \cdot Mg \cdot MgO$  etwa im Verhältnis 3:2; dies setzt allerdings die kristallographische Gleichwertigkeit von  $SiO_3Mg(Fe^{II}) = Al_2O_3$  voraus; die in der Natur beobachtete Spinellparagenese und der im folgenden beschriebene Zerfall unseres Minerals würde aber die Annahme nur der letzteren Teilkomponente möglich erscheinen lassen.

Der Sapphirin (Fiskernäs) kristallisiert monoklin; seine Farbe ist blaßblau, seltener grün. Die Brechungsindizes sind hoch:  $n_a = 1,7055$ ,  $n_y = 1,7112^3$ ; die Doppelbrechung ist 0,0057, also sehr schwach;  $c \gamma$  im spitzen Winkel  $\beta = 8^\circ 5'$ , geneigte Dispersion sehr deutlich mit  $\rho < \nu$ . Der Winkel der optischen Achsen ist groß:  $2V_{Na} = 68^\circ 49'.^4)$

Charakteristisch, und hierdurch von ähnlichen Mineralien leicht zu unterscheiden, sind die anomalen tiefblauen Interferenzfarben und der auffallend starke Pleochroismus; bei dem blauen Sapphirin vom Val Codera ist *a* farblos bis rötlich, *b* blaßgelblich, *c* grünlich. Die optische Orientierung ist:  $b = a$  und  $c = c$ .

Von Interesse ist die Frage nach der Ursache der Blaufärbung des Minerals, das nahezu denselben Farbenton aufweist wie der Saphir. J. FORCHHAMMER versuchte die blaue Farbe als durch phosphorsaures Eisenoxydul  $Fe_3(PO_4)_2$  hervorgerufen zu erklären, indem er im Sapphirin von Fiskernäs angeblich neben 2,45%  $Fe_2O_3$  1,75%

<sup>1)</sup> A. LACROIX, l. c., ref. *N. Jb. f. Mineral., Geol. u. Pal.* (1914), 29.

<sup>2)</sup> B. GOSSNER, *Centralbl. f. Mineral., Geol. u. Pal.* (1922), S. 139, vgl. hierzu auch A. N. WINCHELL, *Isomorphous Relations of  $MgSiO_3-Al_2O_3$* , *The Americ. Min.* 13 (1928), 2.

<sup>3)</sup> Für den Sapphirin vom Val Codera von H. P. CORNELIUS zu 1,711 bestimmt.

<sup>4)</sup> Siehe die weiteren Daten in H. ROSENBUSCH u. O. MÜGGE, *Mikroskopische Physiographie d. Min. u. Gest.* Bd. I, 2. Hälfte, S. 443, 1926.

$P_2O_5$  fand.<sup>1)</sup> Diese Angabe ist unrichtig. Verfasser prüfte den Sapphirin von Fiskernäs sowohl als den vom Val Codera auf Phosphorsäure, ohne auch nur Spuren davon aufzufinden.<sup>2)</sup> Dagegen wurde in letzterem Mineral 0,25% Titansäure festgestellt; in allen bisher ausgeführten Sapphirinanalysen ist vermutlich auf dieses Element nicht geprüft worden. Leider war es ausgeschlossen, eine Ferroeisenbestimmung im Mineral durchzuführen (Unlöslichkeit des Sapphirin in Schwefel-Flußsäure); es mußte vielmehr schematisch alles Eisen aus der Analyse als Ferroeisen in Rechnung gestellt und auf die Ermittlung von  $Fe^{++}$  neben  $Fe^{+++}$  verzichtet werden. Die Feststellung des Mengenverhältnisses beider Oxydationsstufen des Eisens wäre aber für die Frage nach dem Färbemittel (Ferro-Ferri-titanat) von einiger Bedeutung.<sup>3)</sup>

Vermutlich liegt nämlich im Sapphirin das gleiche Farbagens wie im Saphir selbst vor. Auch viele Sapphire behalten wie der Sapphirin beim Erhitzen ihren Farbenton bei, andere werden bei 1200° gelb.

Künstliche Sapphire werden durch Spuren von Eisenoxyduloxyd und Titansäure blau gefärbt<sup>4)</sup>, z. B. färben 1,5%  $Fe_3O_4$  und 0,5%  $TiO_2$  künstlich hergestellten Saphir intensiv blau.<sup>5)</sup>

Um reines Material für Versuchszwecke zu gewinnen, wurde eine größere Menge Sapphirin unter dem Binokular ausgelesen, fein gepulvert und in einem Gemenge von Schwefelsäure und Flußsäure (Verhältnis wie beim Silicataufschluß) abgeraucht. Der Sapphirin bleibt stets unangegriffen zurück. Unter dem Mikroskop gewahrt man die Kriställchen mit einer Kieselsäurehaut überzogen, die aber durch erneutes Eindampfen mit Flußsäure all-

<sup>1)</sup> Angabe nach C. HINTZE, Handbuch der Mineralogie II, 1, 435.

<sup>2)</sup> Die Abwesenheit von Phosphor wurde auch mit Hilfe des Quarzspektrographen von F. LÖWE, Jena, bestätigt.

<sup>3)</sup> Nach G. R. MAC CARTHY, *The Amer. Min.* 11 (1926), 321 wäre die Blaufärbung vieler Silicate auf einen gleichzeitigen Gehalt an  $Fe^{++}$ ,  $Fe^{+++}$  und  $H_2O$  zurückzuführen.

<sup>4)</sup> H. MICHEL, Die künstlichen Edelsteine. 2. Aufl., S. 68—70, 1926, und R. KLEMM, Allochromie, Morphotrophie und Bildung einiger Mineralien, speziell Edelsteine, *Fortschr. der Mineral., Krystallogr. u. Petrogr.* 12 (1927), 47.

<sup>5)</sup> Es wäre wünschenswert, auch das Verhalten des Sapphirin gegen Radium-, Kathoden- und Röntgenstrahlen zu prüfen und mit den bekannten Verfärbungen am Saphir zu vergleichen. Auch das Absorptionsspektrum des Sapphirin wäre festzustellen.

mählich verschwindet. Während beim Glühen des nicht mit dem Säuregemisch behandelten Minerals dieses ohne Oxydation des Eisens seine blaue Farbe nach dem Abkühlen wieder erhält, tritt nach der Behandlung mit dem Säuregemisch unter Braunfärbung rasch Oxydation von  $\text{Fe}^{++}$  zu  $\text{Fe}^{+++}$  ein; daraus geht hervor, daß das Eisen im Mineral in zweiwertiger Form vorliegt.

Eine Reihe von Versuchen ergab weiter, daß sich das Mineral noch vor dem Schmelzen zersetzt.

Unter dem Binokular ausgesuchte, reinste Sapphirinkriställchen wurden gepulvert (Korngröße 0,1 mm) und in Platinfolie im elektrischen Röhrenofen durch je 1 Stunde einer Temperatur von  $1000^{\circ}$ ,  $1200^{\circ}$ ,  $1300^{\circ}$ ,  $1400^{\circ}$ ,  $1500^{\circ}$  bis  $1600^{\circ}$  ausgesetzt; die Temperatur wurde während dieser Zeit mit Hilfe eines Temperaturreglers<sup>1)</sup> kon-

<sup>1)</sup> E. HAAGER, *Elektrochem. Zeitschr.* 51 (1919), 1.

Das Arbeiten mit dem bei den beschriebenen Versuchen benützten Temperaturregler von W. C. HERAEUS stieß anfänglich auf Schwierigkeiten, da der Regler bei senkrechter Aufhängung und „O“-Stellung des Regulierwiderstandes schon bei etwa  $950^{\circ}$  zu spielen begann und damit das Erreichen höherer Temperaturen unmöglich machte. Bei längerem Arbeiten ergab sich dann eine Möglichkeit, diesen Fehler in einfachster Weise zu beseitigen. Dazu muß kurz auf einige konstruktive Details eingegangen werden. Die Funktion des Reglers beruht auf der Zunahme des Ofenwiderstandes bei steigender Temperatur. Ein

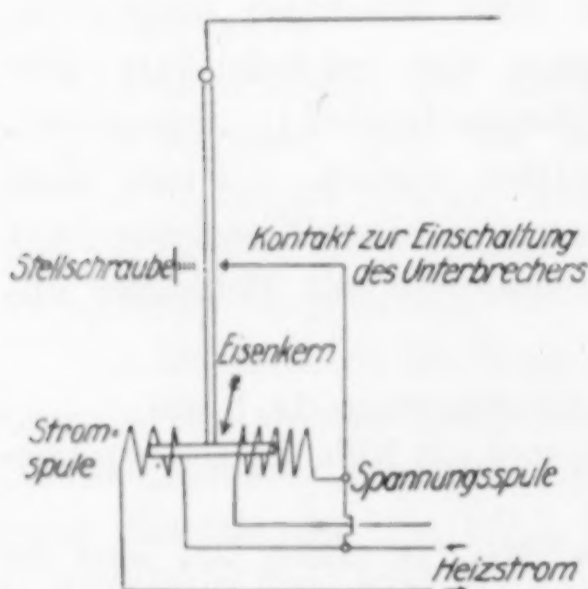


Fig. 1.

an einem Pendel befestigter Eisenkern wird von einer Magnetspule, die von dem Heizstrom durchflossen wird, angezogen, während eine zweite Spule, die im Nebenschluß befindlich von einem konstanten, durch einen Widerstand regulierbaren Strom durchflossen wird, der ersten Spule entgegenwirkt.

In dem Moment, da nun die zweite, „die Spannungsspule“ stärker wirkt als die erste, „die Stromspule“, wird eine kleine Heizlampe eingeschaltet, und der Strom mittels eines Quecksilber-Zeitkontaktes unterbrochen. Es ist nun eine Stellschraube vorgesehen, die es ermöglicht, den Eisenkern mehr oder minder tief in den Hohlraum der Stromspule eindringen zu lassen und so deren Wirkungsgrad

zu verändern. Auf diesem Wege läßt sich ebenfalls die Temperatur einstellen. Nun zeigte sich, daß das Pendel, wenn die Stellschraube zur Erreichung genügend hoher Temperaturen — es handelte sich um eine Temperatur von  $1300^{\circ}$  — weiter herausgeschraubt war, diese im stromlosen Zustand des Apparates nicht berührte, sondern frei hing. Beim ersten Einschalten wurde das Pendel wohl von der Stromspule angezogen, man konnte auch die gewünschte Temperatur

stant gehalten; die Schwankungen im Ofen betrugen auf eine Ofenstrecke von etwa 5 cm höchstens  $\pm 3-4^{\circ}\text{C}$ . Bei  $1580^{\circ} \pm 5^{\circ}$  war der Sapphirin vollständig zu einer grünen Masse zusammengeschmolzen und diese Temperatur kann demnach wohl als „inkongruenter Schmelzpunkt“ unseres Minerals bezeichnet werden. Für die Temperaturbereiche über  $1400^{\circ}$  diente ein kleiner im Institut angefertigter Widerstandsofen mit Innenwicklung. Nach je 1 stündigem Erhitzen wurden die Proben abgeschreckt (method of quenching)<sup>1)</sup> und unter dem Polarisationsmikroskop untersucht. Bis nahe  $1400^{\circ}$  zeigte sich keine wesentliche Änderung weder der Farbe noch der sonstigen optischen Eigenschaften; höchstens erfuhr die Lichtbrechung offenbar durch Wasserverlust und MgO-Anreicherung eine geringe Abnahme (für  $n_{\gamma}$  etwa um 0,01).<sup>2)</sup>

Von  $1500^{\circ}$  an tritt Spinellbildung ein (Fig. 3, Tafel 5). In den nach (010) tafeligen, teilweise noch immer blauen Kriställchen ist der Pleochroismus beinahe verschwunden und die Täfelchen sind erfüllt mit kleinsten, stärker lichtbrechenden, isotropen Kriställchen. Die Lichtbrechung dieser Kriställchen mit Immersion bestimmt, lag etwa zwischen 1,726—1,727.

Die Spinelle sind in Oktaederchen entwickelt, doch ist ihre Gestalt nach 111 nicht immer so scharf ausgebildet, wie bei dem natürlichen Spinell und ihre Lichtbrechung ist höher als die des von G. A. RANKIN und H. E. MERWIN hergestellten künstlichen Minerals ( $1,718 \pm 0,002$ ); offenbar handelt es sich hier um Mischkristallbildung mit Tonerde, worauf auch die geringe Doppelbrechung der Kri-

erreichen, aber von dem Momente an, da die Spannungsspule das erstemal das Pendel auslöste, spielte der Apparat ununterbrochen, da die Stromspule bei dieser Temperatur gegen die Spannungsspule zu schwach war.

Wir versuchten also dadurch, daß wir den Apparat in eine etwas schräge Lage brachten, zu bewirken, daß das Pendel auch im stromlosen Zustand jederzeit die Stellschraube berührte, und das von diesem Zeitpunkte an klaglose Funktionieren des Reglers bei jeder gewünschten Temperatur bewies die Richtigkeit unserer Beobachtung. Man könnte natürlich darauf auch bei der Konstruktion des Apparates Rücksicht nehmen, indem man das Pendel statt symmetrisch zwischen den beiden Spulen mehr gegen die Stromspule zu anbringen könnte, da eine stärkere Annäherung gegen die Spannungsspule durch die Stellschraube jederzeit erreichbar ist.

<sup>1)</sup> J. W. GREIG, *Amer. Journ. of Sciences* 13, (1927) und E. S. SHEPARD und Mitarbeiter, *ebenda* (1909).

<sup>2)</sup> Die Lichtbrechung wurde nach der Einbettungsmethode im Jodmethylen-Benzolgemisch ( $n = 1,738$  bis  $n = 1,50$ ) bestimmt.

stälchen hindeutet. Der geringe Überschuß an Tonerde wird nicht als Korund ausgeschieden, sondern in fester Lösung (als  $\alpha$ -Korund) aufgenommen.<sup>1)</sup>

Es ist nahezu unmöglich, ein homogenes Glas von der Sapphirinzusammensetzung zu erhalten<sup>2)</sup>; immer findet sich Spinell ausgeschieden. Zwischen dem Spinell liegt die Kieselsäure des Minerals als wenig isotrope Zwischenmasse. Dieses Kieselsäureglas ist von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (das Mineral enthält 4,32% FeO) teilweise dunkel, aber nicht blau gefärbt. Periklas hatte sich nicht gebildet, wie das Verhalten der Schmelze gegen verdünntes Königswasser erkennen ließ.

Die Versuchsergebnisse waren kurz folgende:

I	Versuchsdauer	Farbe und optisches Verhalten
1000° <sup>3)</sup>	10 Min.	unverändert
1000°	60 „	$n_\gamma$ etwa 1,700, schwach grünlich, Pleochroismus erhalten
1300°	60 „	$n_\gamma$ etwa 1,690 Pleochroismus schwächer
1400°	60 „	Farbe und Pleochroismus nur mehr schwach erkennbar. Brauner Oxydationssaum.
1530°	30 „	Beginn der Reaktion zwischen $\text{MgO}$ und $\text{Al}_2\text{O}_3$ (Spinellbildung), wobei die Lichtbrechung auf etwa 1,72 steigt.
1580°	—	Eintritt des Schmelzens unter gleichzeitiger Spinellbildung

Eine Wiederholung des letztausgeführten Versuches bei 1600° bestätigte das erste Resultat, nur war die Spinellbildung noch reichlicher.

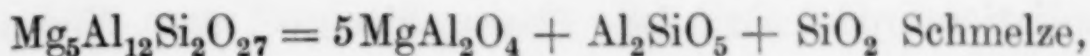
Diese Beobachtung deckt sich mit den Feststellungen, welche G. A. RANKIN und H. E. MERWIN in dem Dreistoffsystem  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  gemacht hatten. In diesem Dreistoffsystem (18 Mol-%  $\text{SiO}_2$ , 43 Mol-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 39 Mol-%  $\text{MgO}$ ) fällt der darstellende Punkt für Sapphirin in das Spinellfeld und es ist daher ein inkongruenter Zerfall in Spinell und Kieselsäureglas zu erwarten, wobei der Überschuß an Tonerde zur Gänze vom Spinell aufgenommen werden müßte. Wie die Synthese an künstlichen Sapphirin-

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu auch F. RINNE, *Centralbl. f. Mineral., Geol. u. Pal.* S. 428, (1927) und die Angaben R. BRAUN's über synthetischen Spinell und seine Brechungsexponenten in Mischkristallen mit Tonerde. *Centralbl. f. Mineral., Geol. u. Pal.* Abt. A, S. 266, (1927).

<sup>2)</sup> Über ein „Sapphiringlas“ unbekannter Zusammensetzung siehe W. EITEL, *Centralbl. f. Min.* 80, (1919).

<sup>3)</sup> Messung mit dem Pt-Pt, Rh-Thermoelement.

mischungen zeigte, bildet sich aber bei genügend langer Versuchsdauer nach der Ausscheidung des Spinell auch etwas Sillimanit und die einfachste Reaktion für das Gleichgewicht lautet demnach:



wobei, wie die optische Untersuchung zeigt, etwas Tonerde auf Kosten des Sillimanit in das Spinellmolekel hineinwandert.

Im schmelzflüssigen Gleichgewicht bei 1500° ist zunächst Sapphirin nur neben Spinell nachzuweisen. Die Reaktion geht also im obigen Sinne von links nach rechts. Alle Versuche, die Reaktion im umgekehrten Sinne vor sich gehen zu lassen, mißlingen.

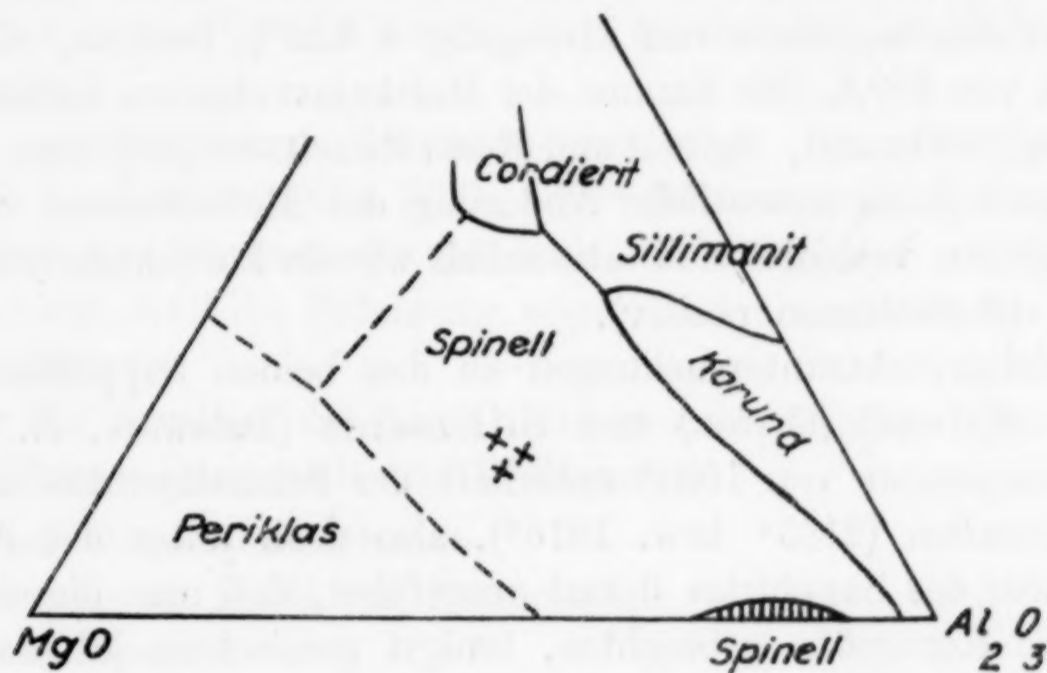


Fig. 2.

Sapphirin verhält sich bei seiner Bildung offenbar exotherm, denn er ist bei hohen Temperaturen nicht stabil und zerfällt entsprechend dem VAN'T HOFF'schen Gleichgewichtsprinzip unter Wärmeabsorption in seine Komponenten; er verhält sich in dieser Beziehung ähnlich wie etwa Disthen oder Andalusit, aber nicht wie Sillimanit.<sup>1)</sup>

Ebenso wie Spinell, kann auch der Sapphirin in an Tonerde reichen Gesteinen nur bei Mangel an Kieselsäure auftreten. Die physikalisch-chemische Begründung für die überaus seltene Bildung dieses Mineralen ist gegeben durch das Gleichgewichtsdiagramm; danach sind unter normalen Verhältnissen (Atmosphärendruck) im Sapphirinfelde nur die Paragenesen: Sillimanit-Spinell-Korund bzw. Cordierit-Sillimanit-Spinell möglich.<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> W. EITEL, Neuere Untersuchungen über das System  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ ; Mitt. Kaiser Wilhelm-Institut für Silikatforschung, 1926.

<sup>2)</sup> Vgl. hierzu auch P. NIGGLI, Gesteinsmetamorphose 385ff., 1924.

Der experimentelle Befund steht durchaus im Einklang mit der von T. L. WALKER und W. H. COLLINS<sup>1)</sup> beobachteten Paragenese Sapphirin – Sillimanit – Spinell in den ultrabasischen Differentiationsprodukten der Charnockitserie von Vizagapatam (Indien).

Nach diesen Autoren wäre der Sapphirin durch die kontaktmetamorphe oder injektionsmetamorphe Einwirkung von Spinell auf Sillimanit entstanden, was nach dem oben Ausgeführten unmöglich ist. Zieht man zunächst zum Studium des obigen Gleichgewichtes die Volumregel F. BECKE's<sup>2)</sup> heran, so ergäbe sich, wenn man zur Berechnung des Molvolumens die Dichte des eisenarmen (1,78% FeO) Sapphirin von Itrongaby  $\delta$  3,29<sup>3)</sup> benützt, ein Molvolumen von 599,2. Die Summe der Molekularvolumina seiner Komponenten (Sillimanit, Spinell und Rest: Kieselsäureglas) wäre 588; es läge sonach keine wesentliche Änderung des Molvolumens vor und der Sapphirin verhielte sich tatsächlich wie ein kontaktmetamorphes Mineral (Molvolumen positiv).

Gleichgewichtsuntersuchungen an den beiden Sapphirinkomponenten: Spinell (Ceylon) und Sillimanit (Delaware, N. Y.) bei einer Temperatur von 1000° unterhalb der Schmelzpunkte der beiden Mineralien (2135° bzw. 1816°), also noch unter der Zerfallstemperatur des Sapphirins derart ausgeführt, daß man die auf etwa 0,001 mm Korngröße gebrachten, innigst gemischten Mineralpulver im stöchiometrischen Verhältnisse: 5 Mol Spinell, 1 Mol Sillimanit, 1 Mol Kieselglas (amorphe Kieselsäure geschmolzen) in einem von der Fa. O. BÖHLER in Wien aus bestem Chromnickelstahl gefertigten Zylinder bei einem Druck von 500 atm./cm<sup>2</sup> durch 8 bis 10 Stunden erhitze, führten in keiner Weise zu Sapphirin. Bei dem erreichten Druck waren die beiden Mineralien in dem auf diese Weise erhaltenen Probekörper noch durchaus stabil und lagen wie die Untersuchung u. d. M. zeigte, unangegriffen nebeneinander. Als Ausgangssubstanz für die Sapphirinbildung muß daher nach einem anderen Mineral gesucht werden.

In weiterer Folge wurde eine Reihe der Sapphirinzusammensetzung entsprechender, künstlich hergestellter Mischungen auf ihre Auskristallisation hin untersucht.

<sup>1)</sup> T. L. WALKER und W. H. COLLINS, *Petrological Study of some rocks. the Hill Tracks etc. Rec. Geol. Surv. Indic.* **36** (1907 u. 1908), 1.

<sup>2)</sup> F. BECKE, *Denkschr. d. Kais. Akad. d. Wissensch.* **75** (1913), 27.

<sup>3)</sup> Analyse 10 in C. DOELTER, *Handb. d. Mineralchemie* II, 2, 628, (1917).

Zu diesem Zwecke rechnete man eine Anzahl Sapphirinanalysen nach steigendem Tonerdegehalt wasserfrei auf 100 um (Tabelle 1) und ermittelte aus den Molquotienten das Verhältnis  $\text{RO} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ ; indem man für die Synthese alles  $\text{FeO}$  und das nur wenige Zehntel Prozent betragende  $\text{CaO}$  sowie  $\text{MnO}$  zunächst durch  $\text{MgO}$  ersetzte, erhielt man eine Reihe von Sapphirinmischungen, welche in dem obigen Diagramm durch Kreuzchen bezeichnet sind. Die Mischungen 5 und 6 sind Sapphirine, reich an  $\text{FeO}$  (16,22 und 34,08%) und wurden genau nach der in der Tabelle angegebenen Zusammensetzung zum Versuche gebracht; in letzteren zwei Mischungen wurden außerdem zum Studium der Farbwirkung 2% der Tonerde durch Titansäure ersetzt<sup>1)</sup>, die ersten vier Mischungen waren frei von Titansäure.

Die erforderlichen Schmelztemperaturen für die Synthesen (Versuch 1—4) waren etwa 1700—1800° (Messung mit dem optischen Pyrometer von HOLBORN-KURLBAUM). Es wurde aber nur bis etwa 1500° erhitzt, weil die Erfahrung zeigte, daß über 1500° nur Spinell auskristallisierte.

Für die Synthese des Sapphirin standen folgende Chemikalien von E. MERCK-Darmstadt zur Verfügung:

Reinstes Magnesiumcarbonat

Ferrooxalat an Stelle von Ferrooxyd.

Reinste Tonerde.

Reinste Kieselsäure, amorph, wasserhaltig mit 13,64% Wasser (Glühverlust).<sup>2)</sup>

Reinste Borsäure.

Es wurden je 50 g stöchiometrisch aus den Oxyden berechneter Sapphirinmischung in Pythagorastiegeln (Firma Haldenwanger) im elektrischen Ofen vorgesintert, indem man mehrere Stunden auf 1000° erhitzte, das Sinterprodukt zerrieb, pulverisierte und mehreremal von neuem erhitzte, um möglichst chemische Homogenität zu erzielen. Nach mehrmaliger Wiederholung dieses Vorganges wurde die jeweilige Mischung in einem „Danubia“-Gasofen durch etwa 30 Stunden bei Temperaturen zwischen 1400 und 1500° auskristallisieren gelassen, ohne daß man bis zum Schmelzfluß erhitzte. Diese Versuche (Tabelle 1) führten bei den eisenarmen Mischungen trotzdem nicht zu Sapphirin, sondern stets nur zur Bildung

<sup>1)</sup> Da es sich um Mehrstoffsysteme handelt, sind die Mischungen 5 und 6 im Diagramm (Fig. 2) nicht mit aufgenommen.

<sup>2)</sup> Für die Versuche wasserfrei berechnet.

1. Magnesia-Sapphirinanalysen, wasserfrei nach steigendem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt berechnet; auf  $1500^\circ$  erhitzt.

Chemische Zusammensetzung	1 Val Codera		2 Fiskernäs		3 Fiskernäs		4 Fiskernäs	
	%	Mol.-Quot.	%	Mol.-Quot.	%	Mol.-Quot.	%	Mol.-Quot.
$\text{SiO}_2$	15,46	2,577	14,61	2,435	14,95	2,492	13,10	2,182
$\text{TiO}_2$	0,25	0,031	—	—	—	—	—	—
$\text{Al}_2\text{O}_3$	62,76	6,054	63,55	6,232	63,65	6,240	65,17	6,390
$\text{Mn}_2\text{O}_3$	—	—	0,53	0,034	—	—	—	—
$\text{MnO}$	0,12	0,017	—	—	—	—	—	—
$\text{FeO}$	4,39	0,610	3,95	0,549	2,00	0,278	1,68	0,233
$\text{MgO}$	16,52	4,127	16,97	4,242	19,40	4,850	20,05	5,012
$\text{CaO}$	0,50	0,089	0,39	0,070	—	—	—	—
Molverhältnis	100,00		100,00		100,00		100,00	
Ausscheidungs- produkte	$10\text{RO} \cdot 12\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ Spinell, Sillimanit Glasrest		$10\text{RO} \cdot 12\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ wie 1		$10\text{RO} \cdot 12\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ wie 1		$10\text{RO} \cdot 12\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ wie 1	

2. Eisen-Sapphirinanalysen, wasserfrei nach steigendem  $\text{FeO}$ -Gehalte berechnet; auf  $1300^\circ$  erhitzt.

Chemische Zusammensetzung	5 Paderu, Vizagapatan <sup>1)</sup>		6 Reiner Eisensapphirin (synthetisch)		Anmerkung
	%	Mol.-Quot.	%	Mol.-Quot.	
$\text{SiO}_2$	12,55	2,092	13,03	2,171	In reduzierender Atmosphäre erhitzt. Die Ferrosilicate im Schmelzfluß zum Teil zerfallen. Auch mehrstündiges Erhitzen (bisweilen bis 35 St.) auf Temperaturen von $1300^\circ$ führten bei keinen der hier angegebenen Mischungen zu Sapphirin. In 5 und 6 erhielt man aus dem Schmelzflusse blauviolette Schmelzkuchen, herrührend von geringen Mengen eines Ferro-Ferritanats. Die Spinelle waren grünblau gefärbt und sind Hercynite ( $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ) bzw. Pleonast. Der Rest ist braunes Glas mit Hypersthen.
$\text{Al}_2\text{O}_3$	67,09	6,578	52,89	5,185	
$\text{FeO}$	16,22	2,253	34,08	4,733	
$\text{MgO}$	3,97	0,992	—	—	
$\text{CaO}$	0,17	0,030	—	—	
Molverhältnis	100,00		100,00		
	$6(\text{MgO} \cdot \text{FeO}) \cdot 13\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$		$9\text{FeO} \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$		

<sup>1)</sup> Anal. C. S. MIDDLEMISS, ref. *Zeitschr. f. Kryst.* 42 (1907), 389.

von Spinell, Sillimanit<sup>1)</sup> und Glas (isotrop,  $n < 1,53$ ). Der Spinell als das erste Ausscheidungsprodukt zeigte die bereits früher beschriebenen optischen Eigenschaften.

Die Sillimanitkristalle sind leistenförmig,  $\gamma$  in der Längsrichtung, optischer Charakter positiv. Die Lichtbrechung in Monobromnaphthalin-Benzol für  $\gamma$  ist  $1,653 \pm 0,003$ ; die Doppelbrechung ist die des synthetischen Enstatit (0,014).<sup>2)</sup>

Das Mineral ist in kalter HF schwer löslich und hierdurch vom optisch ähnlichen rhombischen Enstatit zu unterscheiden. Das Schmelzprodukt zeigt die von F. E. WRIGHT beschriebenen Formen mit Ausnahme der von diesem Verfasser beobachteten chiasolyt-ähnlichen Einschlüsse.

Der Darstellung des Sapphirin aus dem trockenen Schmelzfluß setzten sich demnach innerhalb der den Laboratoriumsversuchen gezogenen Grenzen die größten Schwierigkeiten entgegen. Es ist nicht möglich, auch nur annähernd eine dem Sapphirin ähnliche, künstliche Verbindung aus dem trockenen Schmelzfluß zu erhalten oder bei hoher Temperatur Kieselsäure an den Spinell anzulagern. Es wurde schließlich noch nach geeigneten „Mineralisatoren“ gesucht, welche an Stelle des fehlenden Wassers schmelzpunkterniedrigend<sup>3)</sup> wirken sollten. Als Mineralisator wurde die im Sapphirin (Fiskernäs, Madagaskar) in kleinen Mengen festgestellte Borsäure „ $B_2O_3$ “ gewählt. Die Borsäure schmilzt bei  $577^\circ$ <sup>4)</sup> und hat überdies die Eigenschaft, erst bei  $1500^\circ$  zu siedern, so daß eine Verflüchtigung unter dem Schmelzpunkt der übrigen Komponenten kaum zu befürchten ist.

Zur Synthese wurde die Mischung 1 (mit 4,39% FeO) unserer Tabelle gewählt und zur Erzeugung des charakteristischen blauen Farbtones wieder 1% der Tonerde durch Titansäure (statt 0,25% der Analyse) ersetzt.

Die einzelnen Proben wurden in Platinfolie im kleinen elektrischen Ofen bei einer Temperatur von  $1000^\circ$  durch je 2 Stunden gesintert, abermals gut durchgerieben und weiter erhitzt, bis nach der Mischung kleinste Kriställchen beobachtet wurden. Da die Borsäure nur mit der Magnesia reagiert und die Tonerde und Kieselsäure zunächst unangegriffen läßt<sup>5)</sup>, so bildet sich fürs erste ein

<sup>1)</sup> Im Sinne W. EITELS, l. c.  $m Al_2SiO_5 = n Al_2O_3 \cdot SiO_2 + Al_2O_3 + SiO_2$ -Glas.

<sup>2)</sup> Amer. Journ. of Sci. (4) 28 (1909), 301.

<sup>3)</sup> C. DOELTER, Phys. chem. Mineralogie 115, (1905).

<sup>4)</sup> GMELIN'S Handbuch d. anorg. Chem. 13 (1926), 67.

<sup>5)</sup> GUERTLER, Z. anorg. Chem. 40 (1904), 225.

Magnesiumborat, das seinerseits wieder schmelzpunkterniedrigend auf die übrigen Oxyde wirkt; mit zunehmendem Gehalt an  $B_2O_3$  wurden die Schmelzen weniger viskos und die Kristallisationsfähigkeit wuchs. Von Zeit zu Zeit wurden der bei Gegenwart der an 5% des Bruttogewichtes betragenden Menge des Mineralisators rasch flüssig werdenden Schmelze kleine Proben entnommen und nach dem Abschrecken u. d. M. auf ihre Auskristallisation hin untersucht. Zeigten sich hierbei Neubildungen, so wurde die Schmelze bei dieser Temperatur so lange belassen, bis die Kristallisation zu Ende war und nach Beendigung des Versuches<sup>1)</sup> langsam abgekühlt. In keinem Falle überstieg die Temperatur die des Sapphirinzerfalles von  $1500^\circ$ . Die Ausscheidungen waren dieselben wie oben (Tabelle 1). Wenn man mit W. E. FOSHAG<sup>2)</sup> die Wirkung der „Mineralisatoren“ weniger in dem Transport schwerflüchtiger Elemente in der Form leichtflüchtiger Verbindungen, sondern darin sieht, daß sie das Wasser bei einer Temperatur weit über den kritischen Punkt noch flüssig erhalten und ihm dadurch eine hohe Lösungskraft für die weniger leichtflüchtigen Elemente verleihen, so wird es begreiflich, daß der Mangel an Wasser in der Schmelze es ist, welcher trotz Zugabe des Mineralisators ein dem natürlichen Sapphirin identes Mineral nicht zur Auskristallisation kommen läßt.

Bezüglich der Genesis des Sapphirin kann aus den hier angestellten Versuchen der Schluß gezogen werden, daß sich das Mineral vermutlich bei einer nicht höheren Temperatur als etwa  $900-1000^\circ$  gebildet hat, worauf auch seine Paragenesis mit Biotit — in den Gesteinen von Fiskernäs 001 des Glimmers mit 010 des Sapphirin verwachsen — bzw. mit Biotit und Cordierit in den Gesteinen des Val Codera hinweist; aus der innigen Wechselbeziehung zwischen der Menge des Biotit einerseits und der des Sapphirin, Cordierit und Hypersthen andererseits hat daher H. P. CORNELIUS eine kontaktmetamorphe Entstehung unseres Minerals aus dem Biotit angenommen.

Nur bei ganz hohen Drucken und Gegenwart von Wasser wird ähnlich wie der Granat Sapphirin auszukristallisieren vermögen.

<sup>1)</sup> J. W. GREIG, *Amer. Journ.* 13, 1927.

<sup>2)</sup> W. F. FOSHAG, *Processes in Contact metamorphism*, *Econ. Geol.* 194, 1926.

**Wien, Mineralogisches Institut der Universität.**

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Juni 1928.

## Hydrolysemessungen in Stannosalzlösungen.

Von MILDA PRYTZ.

Mit 4 Figuren im Text.

### 1. Einleitung.

Zweck der vorliegenden Arbeit ist, ein Maß für die Hydrolyse zu erhalten, welche Stannoverbindungen in wäßriger Lösung erfahren. Untersucht wurden Lösungen von Stannochlorid, von Stannobromid sowie von Stannoperchlorat.

Zur vorläufigen Schätzung der Größe der Hydrolyse wurde mittels einer Wasserstoffelektrode die Wasserstoffionenaktivität einiger Stannosalzlösungen, welche durch Lösung des festen Salzes in Wasser hergestellt waren, gemessen. Da jedoch die Stannoverbindungen sehr oxydierbar sind, so daß man leicht Gefahr läuft, daß ein kleiner Bruchteil als Stannisalze vorhanden ist, und da man außerdem ohne Zusatz von etwas Säure keine ganz klare Lösung erhält, wurde das Verfahren aufgegeben.

### 2. Versuchsanordnung und Meßresultate.

Als die im vorliegenden Fall zweckmäßigste Untersuchungsmethode wurden potentiometrische Titrierungen mit NaOH von Stannosalzlösungen in den betreffenden Säuren gewählt. Um jede Oxydation zu vermeiden, wurden die Lösungen unmittelbar vor den Messungen in einem Apparat hergestellt, welcher die ganze Zeit mit Wasserstoff gefüllt war. Es wurde Bombenwasserstoff benutzt, welcher mittels eines Platinasbestofens von Sauerstoff befreit war. Der Apparat ist in Fig. 1 abgebildet. Der Wasserstoff wird an-

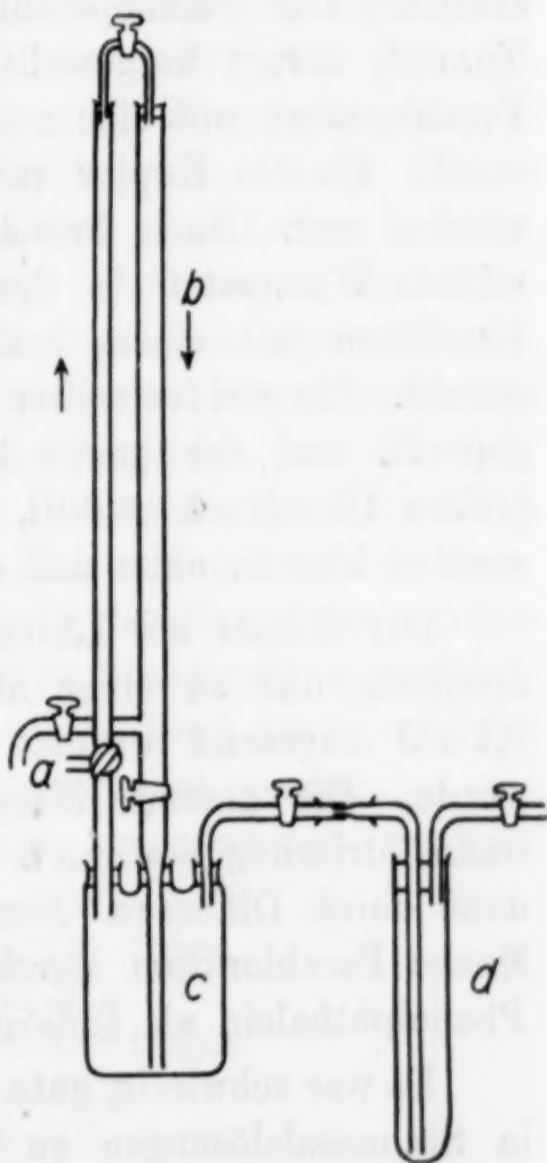


Fig. 1.

fangs durch die Öffnung bei *a* in der Pfeilrichtung über eine Bürette *b* in den Behälter *c* hinunter geleitet, in dem sich reines Wasser befindet, sodann in das Reagenzglas hinüber, wo die Lösung zubereitet wird. Bei *a* befindet sich ein Dreiweghahn, die übrigen Hähne sind gewöhnliche. Die Chlorid- und Bromidlösungen wurden in der Weise hergestellt, daß etwas Stannosalz in einer kleinen Menge konzentrierter Säure unter Zusatz von Zinn gelöst wurde, welches zu dünnen Blättern ausgewalzt war, so daß durch vorsichtiges Erwärmen eine reichliche Wasserstoffentwicklung erzielt wurde. Angewendet wurde reines Zinn von KAHLBAUM; die Halogensalze waren aus „KAHLBAUM“-Zinn durch Lösung in konzentrierter Säure und darauf folgende Auskristallisierung hergestellt. Zum Zweck einer Reduktion etwa vorhandener Stanniverbindungen wurden die Lösungen mit Zinn unter Wasserstoffentwicklung mehrere Stunden erhitzt. Die Stannoperchloratlösungen wurden nach NOYES und TOABE<sup>1)</sup> derart hergestellt, daß eine Lösung von Kupferoxyd in Perchlorsäure mit einem reichlichen Überschuß von Zinn behandelt wurde, bis das Kupfer restlos gefällt und die Lösung farblos geworden war. Nach beendeter Zubereitung wurden die Lösungen mittels Wasserstoff in den Behälter *c* hinübergepreßt und durch Umrühren mit einem kräftigen Wasserstoffstrom mit Wasser gemischt. Sie wurden weiter mittels Wasserstoff in die Bürette hinaufgepreßt, und der ganze Apparat wurde mit Gas unter einem so großen Überdruck gefüllt, daß der Bürette Flüssigkeit abgezogen werden konnte, ohne daß eine Öffnung zur Luft zustande kam.

Der Gehalt der Lösungen an Stannosalz wurde in der Weise ermittelt, daß zu einer abgemessenen Menge ein Überschuß von 0,1 n-J zugesetzt wurde, worauf mit 0,1 n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  zurücktitriert wurde. Die gesamte Menge von Halogen wurde durch eine VOLHARD-Titrierung bestimmt. Die Menge der freien Säure ergab sich dann durch Differenz. Bezüglich des Perchlorats wurde die gesamte Menge Perchloration durch Titrierung mit 0,1 n- $\text{Ba}(\text{OH})_2$  und mit Phenolphthalein als Indicator ermittelt.

Es war schwierig, gute Messungen des Wasserstoffionenpotentials in Stannosalzlösungen zu erhalten. Die Elektroden wurden anscheinend leicht vergiftet und stellten sich dann nicht auf ein konstantes Potential ein. Deshalb wurden die Elektroden in der Regel für jeden Versuch gereinigt und frisch platinisiert. Versucht wurden

<sup>1)</sup> A. NOYES und K. TOABE, *Journ. Am. Chem. Soc.* **39** (1917), 1537.

sowohl schwach wie stark platiniierte Elektroden. Die letzteren zeigten sich am vorteilhaftesten. Im übrigen schienen die Werte vorzugsweise dann konstant und reproduzierbar zu werden, wenn die Lösungen unter Vorhandensein eines Stücks blanken Platins zubereitet wurden, bei dem Perchlorat dann, wenn das Platin bereits vor dem Zusatz des Stannosalzes im Titriergefäß vorhanden war.

Ein bestimmtes Volumen Stannosalzlösung wurde von der Bürette direkt in das Titriergefäß abgefüllt, in dem der übrige Teil der Flüssigkeit (Wasser oder KCl-Lösung) sowie die Platinelektroden im voraus mit Wasserstoff gesättigt waren. Sobald sich ein konstantes Potential eingestellt hatte, wurde eine rasche Titrierung mit zwei Minuten Wartezeit zwischen jedem neuen Zusatz von Natronlauge ausgeführt. Das Anfangsvolumen der Salzlösungen war teils 50 cm<sup>3</sup>, teils 500 cm<sup>3</sup>.

Die Messungen wurden bei 25° C in einem elektrisch regulierten Luftthermostat ausgeführt, in dem durch einen Propeller für eine effektive Luftzirkulation Sorge getragen war. Als Vergleichselektrode wurde eine 3,5 m.-KCl-Kalomelektrode benutzt. Nach Untersuchungen von A. UNMACK, ausgeführt in dem chemischen Laboratorium der landwirtschaftlichen Hochschule Kopenhagen, hat diese bei 25° C einen Wert gleich 0,2503 Volt gegenüber einer Wasserstoffelektrode mit Wasserstoffionenaktivität 1 und Wasserstoffdruck 1 Atm. Die Titrierungen von Stannochlorid wurden, um das Diffusionspotential zu vermindern, auch in Lösungen von 0,5 m.-KCl ausgeführt. Die zur Titrierung benutzte Natronlauge enthielt dann entweder 0,5- oder 0,6 m.-KCl. Als Kontrolle der Messungen wurden einige Titrierungen reiner HCl in KCl ohne Stannosalz ausgeführt, jedoch im übrigen in Konzentrationen entsprechend denen, welche beim Vorhandensein von Stannochlorid angewendet wurden.

Es sind im ganzen folgende Versuche vorgenommen worden:

- Versuch 1. 50 cm<sup>3</sup> 0,5 m.-KCl + 0,075 m.-HCl  
mit 0,9825 m.-NaOH in 0,6 m.-KCl titriert.
- Versuch 2. 50 cm<sup>3</sup> 0,5 m.-KCl + 0,0419 m.-HCl  
mit 0,9825 m.-NaOH in 0,6 m.-KCl titriert.
- Versuch 3. 50 cm<sup>3</sup> 0,5 m.-KCl + 0,0303 m.-HCl  
mit 0,9825 m.-NaOH in 0,6 m.-KCl titriert.
- Versuch 4. 500 cm<sup>3</sup> 0,5 m.-KCl + 0,00448 m.-HCl  
mit 0,9825 m.-NaOH in 0,6 m.-KCl titriert.
- Versuch 5. 50 cm<sup>3</sup> 0,5 m.-KCl + 0,056 m.-SnCl<sub>2</sub> + 0,0423 m.-HCl  
mit 0,956 m.-NaOH in 0,5 m.-KCl titriert.
- Versuch 6. 50 cm<sup>3</sup> 0,5 m.-KCl + 0,0526 m.-SnCl<sub>2</sub> 0,0473 m.-HCl  
mit 0,956 m.-NaOH in 0,5 m.-KCl titriert.

- Versuch 7. 500 cm<sup>3</sup> 0,5 m.-KCl + 0,005645 m.-SnCl<sub>2</sub> + 0,00352 m.-HCl mit 0,956 m.-NaOH in 0,5 m.-KCl titriert.
- Versuch 8. 500 cm<sup>3</sup> 0,5 m.-KCl + 0,005075 m.-SnCl<sub>2</sub> + 0,00364 m.-HCl mit 0,956 m.-NaOH in 0,5 m.-KCl titriert.
- Versuch 9. 50 cm<sup>3</sup> 0,5 m.-KBr + 0,0327 m.-SnBr<sub>2</sub> + 0,0348 m.-HBr mit 0,956 m.-NaOH in 0,5 m.-KCl titriert.
- Versuch 10. 500 cm<sup>3</sup> 0,5 m.-KBr + 0,00327 m.-SnBr<sub>2</sub> + 0,00348 m.-HBr mit 0,956 m.-NaOH in 0,5 m.-KCl titriert.
- Versuch 11. 50 cm<sup>3</sup> 0,06032 m.-SnCl<sub>2</sub> + 0,03704 m.-HCl mit 1,329 m.-NaOH titriert.
- Versuch 12. 50 cm<sup>3</sup> 0,04524 m.-SnCl<sub>2</sub> + 0,02715 m.-HCl mit 1,329 m.-NaOH titriert.
- Versuch 13. 500 cm<sup>3</sup> 0,006032 m.-SnCl<sub>2</sub> + 0,003704 m.-HCl mit 1,329 m.-NaOH titriert.
- Versuch 14. 500 cm<sup>3</sup> 0,004524 m.-SnCl<sub>2</sub> + 0,002715 m.-HCl mit 1,329 m.-NaOH titriert.
- Versuch 15. 50 cm<sup>3</sup> 0,0583 m.-SnBr<sub>2</sub> + 0,1272 m. HBr mit 1,329 m.-NaOH titriert.
- Versuch 16. 50 cm<sup>3</sup> 0,0411 m.-SnBr<sub>2</sub> + 0,06 m.-HBr mit 1,329 m.-NaOH titriert.
- Versuch 17. 500 cm<sup>3</sup> 0,00411 m.-SnBr<sub>2</sub> + 0,006 m.-HBr mit 1,329 m.-NaOH titriert.
- Versuch 18. 50 cm<sup>3</sup> 0,0545 m.-Sn(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> + 0,1163 m.-HClO<sub>4</sub> mit 1,329 m.-NaOH titriert.
- Versuch 19. 50 cm<sup>3</sup> 0,0436 m.-Sn(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> + 0,093 m.-HClO<sub>4</sub> mit 1,329 m.-NaOH titriert.
- Versuch 20. 500 cm<sup>3</sup> 0,00545 m.-Sn(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> + 0,0116 m.-HClO<sub>4</sub> mit 1,329 m.-NaOH titriert.
- Versuch 21. 500 cm<sup>3</sup> 0,00436 m.-Sn(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> + 0,0093 m.-HClO<sub>4</sub> mit 1,329 m.-NaOH titriert.
- Versuch 22. 50 cm<sup>3</sup> 0,5 m.-NaClO<sub>4</sub> + 0,0545 m.-Sn(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> + 0,1163 m.-HClO<sub>4</sub> mit 0,902 m.-NaOH in 0,5 m.-NaClO<sub>4</sub> titriert.
- Versuch 23. Zinnelektrode in  
50 cm<sup>3</sup> 0,5 m.-KCl + 0,0576 m.-SnCl<sub>2</sub> + 0,0291 m.-HCl mit 0,956 m.-NaOH in 0,5 m.-KCl titriert.

Die Resultate sind in graphischer Darstellung aus Fig. 2, 3 und 4 ersichtlich.

Längs der Abszissenachse ist die zugesetzte Menge NaOH, umgerechnet in 1 m.-NaOH, aufgetragen. Um mehrere Kurven auf demselben Bild eintragen zu können, wurden gewöhnlich für die verschiedenen Kurven verschiedene Anfangspunkte für die Abszissenmaßstäbe angewandt. In Fig. 2 sieht man zum Beispiel, daß nur die Versuche 1, 2 und 3 einen gemeinsamen Abszissenmaßstab haben.

Die Aktivität der Wasserstoffionen wird durch  $p_{aH}$  ausgedrückt.  $p_{aH}$  ist ein  $p_H$ -Wert, berechnet mit einem etwas geänderten  $E_0$ -Wert,

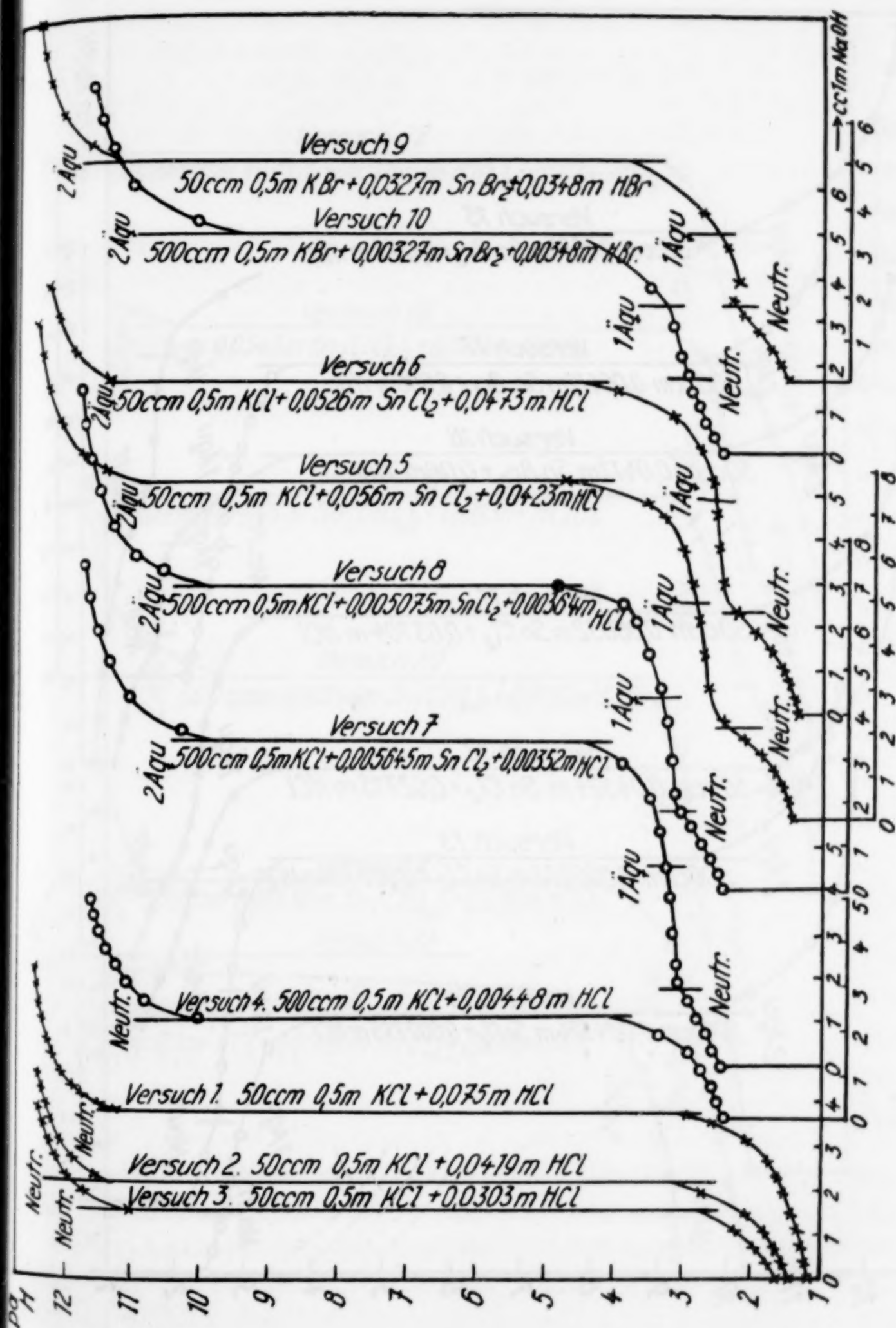


Fig. 2.

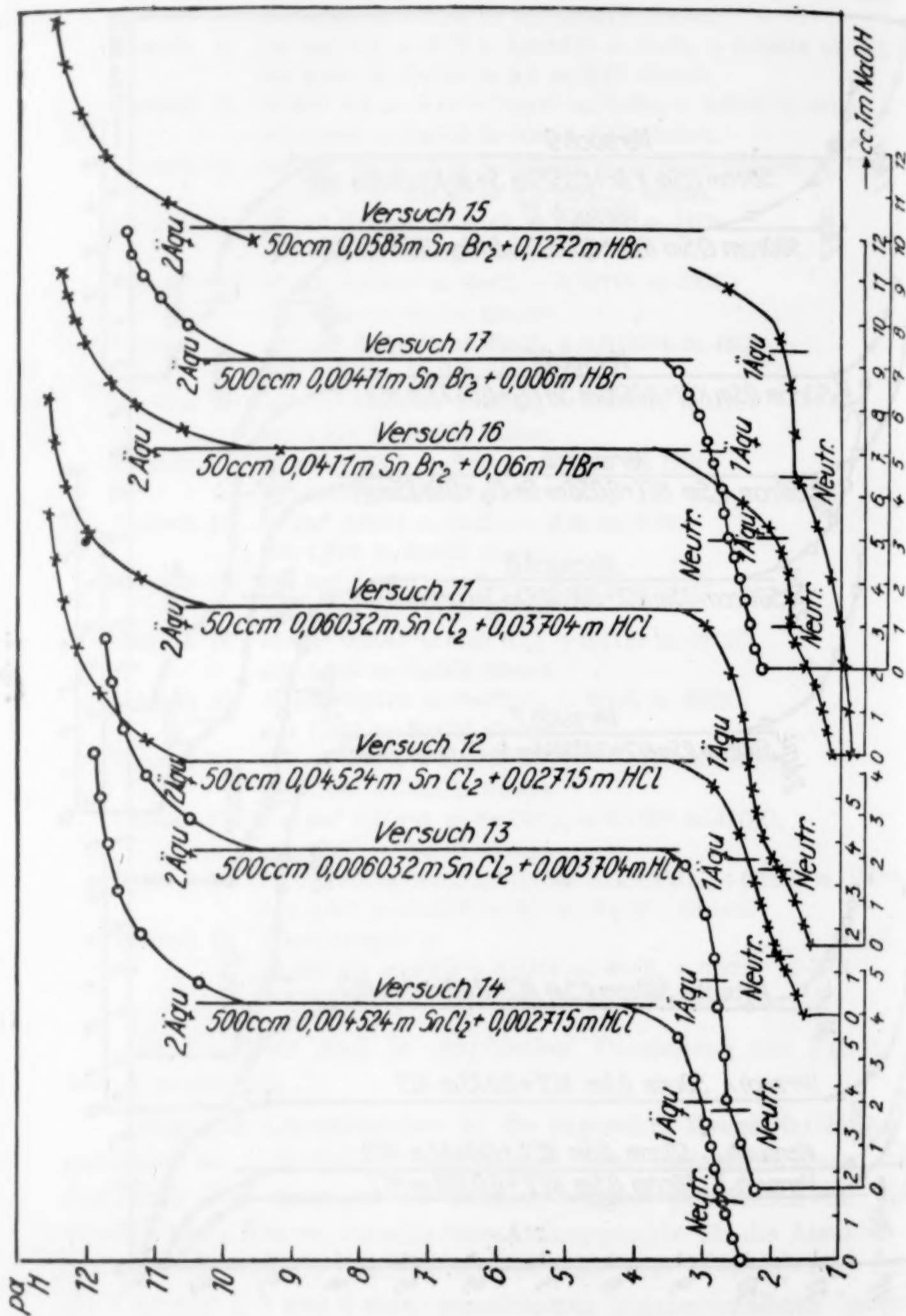


Fig. 8.

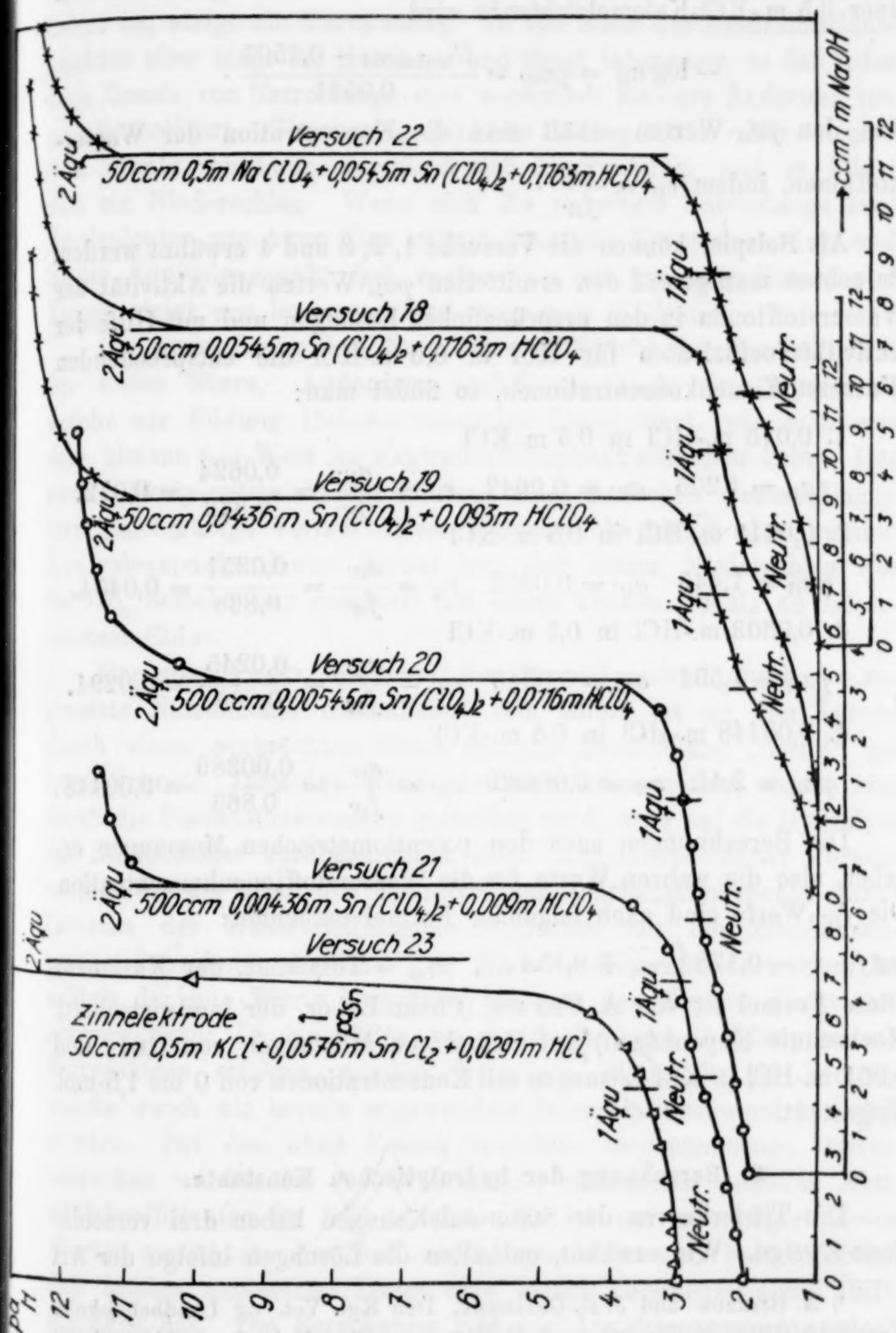


Fig. 4.

um so genau wie möglich gleich  $-\log a_{H^+}$  zu sein.<sup>1)</sup> Bei Anwendung einer 3,5 m.-KCl-Kalomelelektrode wird

$$-\log a_{H^+} = pa_{H^+} = \frac{E_{\text{beobachtet}} - 0,2503}{0,0591}.$$

Aus den  $pa_{H^+}$ -Werten erhält man die Konzentration der Wasserstoffionen, indem  $c_{H^+} = \frac{a_{H^+}}{f_{H^+}}$ .

Als Beispiel können die Versuche 1, 2, 3 und 4 erwähnt werden. Berechnet man gemäß den ermittelten  $pa_{H^+}$ -Werten die Aktivität der Wasserstoffionen in den ursprünglichen Lösungen und mit Hilfe der Aktivitätskoeffizienten für HCl in 0,5 m.-KCl die entsprechenden Wasserstoffionenkonzentrationen, so findet man:

1. 0,075 m.-HCl in 0,5 m.-KCl

$$pa_{H^+} = 1,205 \quad a_{H^+} = 0,0642 \quad c_{H^+} = \frac{a_{H^+}}{f_{H^+}} = \frac{0,0624}{0,872} = 0,072.$$

2. 0,0419 m.-HCl in 0,5 m.-KCl

$$pa_{H^+} = 1,445 \quad a_{H^+} = 0,0351 \quad c_{H^+} = \frac{a_{H^+}}{f_{H^+}} = \frac{0,0351}{0,868} = 0,0404.$$

3. 0,0303 m.-HCl in 0,5 m.-KCl

$$pa_{H^+} = 1,595 \quad a_{H^+} = 0,0245 \quad c_{H^+} = \frac{a_{H^+}}{f_{H^+}} = \frac{0,0245}{0,866} = 0,0294.$$

4. 0,00448 m.-HCl in 0,5 m.-KCl

$$pa_{H^+} = 2,41 \quad a_{H^+} = 0,00389 \quad c_{H^+} = \frac{a_{H^+}}{f_{H^+}} = \frac{0,00389}{0,863} = 0,00448.$$

Die Berechnungen nach den potentiometrischen Messungen ergeben also die wahren Werte für die Wasserstoffionenkonzentration. Die  $f_{H^+}$ -Werte sind nach folgender Formel berechnet:

$\log f_{H^+} = -0,178 \sqrt[3]{c_{\text{Ion}}} + 0,154 c_{\text{Ion}}$  ( $c_{\text{Ion}}$  = Totalkonz. der Kationen). Diese Formel ist von A. UNMACK (Chem. Labor. der landwirtschaftl. Hochschule Kopenhagen) auf Grund von Messungen von 0,01- und 0,001 m.-HCl in KCl-Lösungen mit Konzentrationen von 0 bis 1,5-mol. aufgestellt.

### 3. Berechnung der hydrolytischen Konstante.

Die Titrierkurven der Stannosalzlösungen haben drei verschiedene Zweige. Wie erwähnt, enthalten die Lösungen infolge der Art

<sup>1)</sup> N. BJERRUM und J. K. GJALDBÆK, Den Kgl. Vet. og Landbohøjskoles Aarsskrift (1919), S. 73; vgl. auch C. FAURHOLT, Diss. København (1924), S. 20; vgl. auch S. P. L. SØRENSEN und K. LINDERSTRØM-LANG, C. r. Lab. Carlsberg Kopenhagen 15, Heft 6 (1924).

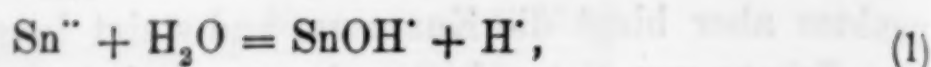
der Darstellung einen Überschuß an freier Säure. Bis dieser neutralisiert ist, steigt die Kurve stetig. In der Nähe des Neutralisationspunktes aber biegt die Kurve um und steigt langsamer, so daß jeder neue Zusatz von Natronlauge eine wesentlich kleinere Änderung von  $p_{aH}$  herbeiführt. Gleichzeitig wird die Lösung trübe. Mit steigendem Zusatz von Lauge verstärkt sich die Trübung, und es bildet sich ein Niederschlag. Wenn sich die zugefügte Natronlauge zwei Äquivalenten pro Atom Zinn nähert, biegt die Kurve nach oben und ist im Äquivalenzpunkt fast senkrecht. Bei weiterem Zusatz von Lauge steigt  $p_{aH}$  langsamer und langsamer (3. Zweig).

Der erste Zweig der Titrierkurve entspricht der Neutralisation der freien Säure. Außerdem umfaßt sie auch eine Hydrolyse, welche zur Bildung löslicher basischer Ionen führt, wie man aus dem kleinen  $p_{aH}$ -Wert im Neutralisationspunkt schließen kann. Der zweite Zweig entspricht der Bildung eines basischen Niederschlages. Der gleichmäßige Verlauf dieses Kurvenstücks bis an den zweiten Äquivalenzpunkt deutet darauf hin, daß dieser Niederschlag aus  $Sn(OH)_2$  besteht, nur eventuell mit einem kleinen Gehalt an adsorbiertem Chlor.

Derjenige Punkt, bei dem der Säureüberschuß durch die zugesetzte Natronlauge neutralisiert sein sollte, ist an den Kurven durch einen senkrechten Strich mit der Bezeichnung „Neutr.“ gekennzeichnet. Diejenige Wasserstoffionenkonzentration, welche hier durch die Potentialmessungen gefunden wird, muß auf die Hydrolyse des Stannosalzes zurückzuführen sein. Auf Grund dieser Voraussetzung ist der Grad der Hydrolyse am Neutralisationspunkt durch Division der Wasserstoffionenkonzentration mit der Zinnkonzentration berechnet worden. Die Wasserstoffionenkonzentration ist mittels der  $p_{aH}$ -Werte berechnet, die man den Kurven direkt entnehmen kann. In den Fällen, wo die Titrierungen in Lösungen mit Salzzusätzen erfolgen, wurden diejenigen Werte für  $f_H$  benutzt, welche durch die bereits angewendete Interpolationsformel ermittelt wurden. Bei den ohne Zusatz von Salz vorgenommenen Titrierversuchen wurden die von SCATCHARD<sup>1)</sup> bestimmten mittleren Aktivitätskoeffizienten für HCl benutzt. Es ist nur mit abgerundeten Werten gerechnet. Am Neutralisationspunkt ist nicht berücksichtigt, daß infolge zugesetzter Lauge eine kleine Volumenzunahme stattgefunden hat. Die Berechnung gibt nur Annäherungswerte, jedoch wird die Größenordnung der hydrolytischen Konstante festgestellt.

<sup>1)</sup> G. SCATCHARD, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 47 (1925), 641.

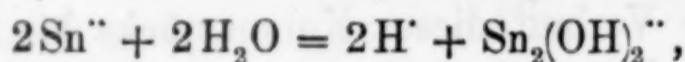
Unter der Annahme, daß die Hydrolyse so erfolgt, wie durch die Gleichung dargestellt:



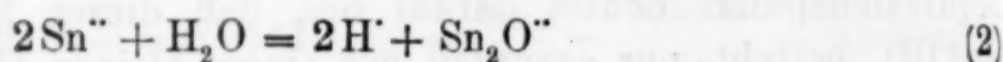
kann die hydrolytische Konstante nach der Formel berechnet werden:

$$K = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \times m,$$

in der  $m$  die molare Konzentration von Stannosalz, und  $\alpha$  den Hydrolysengrad darstellt. Wie aus den Tabellen 1, 2 und 3 hervorgeht, nimmt diese Größe stark ab, wenn man von Lösungen, die etwa 0,05-molar in bezug auf Stannosalz sind, zu solchen, die zehnmal schwächer sind, übergeht. Die Erklärung hierfür kann darin gesucht werden, daß das Monohydroxoion  $\text{Sn}(\text{OH})'$  ohne oder mit Wasserabspaltung in eine dimere Form  $\text{Sn}_2(\text{OH})_2''$  oder  $\text{Sn}_2\text{O}''$  übergegangen ist.<sup>1)</sup> Die Reaktionsgleichung wird in diesem Falle:



oder



und die hydrolytische Konstante wird:

$$K' = \frac{\alpha^3}{(1 - \alpha)^2} \times m,$$

Die durch diese Berechnung ermittelten Werte sind in der letzten Kolonne der Tabellen 1, 2 und 3 aufgetragen. Sie zeigen keine bestimmte Abnahme mit der Verdünnung wie die Werte für  $K$ . Man darf daher annehmen, daß die Gleichung (2) die tatsächlich stattfindende Reaktion darstellt.

Die Tabelle 1 enthält das Resultat der Berechnungen in bezug auf das Stannochlorid. Wie aus der Tabelle hervorgeht, ist die Hydrolyse in den Fällen viel ausgeprägter, wo die Lösungen keinen Salzzusatz haben, als da, wo die Lösung 0,5 molare KCl enthält. Dies muß auch zutreffend sein, wenn man berücksichtigt, daß das Stannochlorid in letzteren Lösungen stark komplex ist, so daß nur ein Bruchteil des vorhandenen Zinns sich in Ionenform befindet. Nach Untersuchungen über Komplexbildung in Stannosalzlösungen<sup>2)</sup> ist nur 6% des Zinns in Form von Stannoionen vorhanden, wenn die Lösung eine 0,5-molare Konzentration in bezug auf Chlorionen besitzt.

<sup>1)</sup> Vgl. N. BJERRUM, Diss. København (1908), S. 111.

<sup>2)</sup> M. PRYTZ, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **172** (1928), 147.

Tabelle 1.

Berechnung der hydrolytischen Konstante in Stannochloridlösungen.

Versuch Nr.	Mol.- Konz. KCl	Mol.- Konz. SnCl <sub>2</sub>	p <sub>aH</sub> am Neutr. Punkt	c <sub>H</sub>	$\alpha$	$K \cdot 10^3$	$K' \cdot 10^3$
5	0,5	0,0560	2,28	0,00606	0,108	0,73	0,088
6	0,5	0,0526	2,32	0,00552	0,106	0,66	0,078
7	0,5	0,005645	3,01	0,00114	0,203	0,29	0,073
8	0,5	0,005075	3,03	0,00108	0,213	0,30	0,082
11	0	0,06023	1,92	0,015	0,249	5,0	1,7
12	0	0,04524	1,98	0,013	0,288	5,3	2,1
13	0	0,006023	2,58	0,00292	0,485	2,7	2,6
14	0	0,004524	2,73	0,00206	0,457	1,7	1,5

In Lösungen mit 0,5 molarer KCl erhält man den Mittelwert  $K' = 0,08 \cdot 10^{-3}$  und in Lösungen ohne Salzzusatz  $K' = 2 \cdot 10^{-3}$ .

Durch die erwähnte Untersuchung über Komplexbildung in Lösungen von Stannosalzen (l. c.) wurde gefunden, daß auch Stannobromid eine ausgesprochene Fähigkeit zur Komplexbildung besitzt, jedoch nicht in einem so hohen Grad wie das Chlorid. Es ist daher verständlich, daß die in obenerwähnter Weise berechneten hydrolytischen Konstanten hier größer sind als beim Chlorid. Auch beim Bromid sollte die hydrolytische Konstante in Salzlösungen kleiner sein als in Lösungen ohne Salzzusatz; der Unterschied zwischen den beiden Mittelwerten sollte jedoch nicht so groß sein als beim Chlorid. Wie aus der Tabelle 2 ersichtlich, ist der Unterschied wirklich auch kleiner.

Tabelle 2.

Berechnung der hydrolytischen Konstante in Stannobromidlösungen.

Versuch Nr.	Mol.- Konz. KBr	Mol.- Konz. SnBr <sub>2</sub>	p <sub>aH</sub> am Neutr.- Punkt	c <sub>H</sub>	$\alpha$	$K \cdot 10^3$	$K' \cdot 10^3$
9	0,5	0,0327	2,20	0,0073	0,223	2,1	0,60
10	0,5	0,00327	2,95	0,0013	0,398	0,86	0,57
15	0	0,0583	1,75	0,0225	0,386	14,0	8,9
16	0	0,0411	1,85	0,017	0,412	12,0	8,3
17	0	0,00411	2,63	0,0026	0,633	4,5	7,8

Der Mittelwert für Lösungen mit 0,5 mol.-KBr ist  $K' = 0,58 \cdot 10^{-3}$ . Für Lösungen ohne Salzzusatz ist  $K' = 8,3 \cdot 10^{-3}$ .

Es ist doch merkwürdig und beruht wahrscheinlich auf einem Fehler, daß in den KBr-freien Lösungen von SnBr<sub>2</sub> die Konstante etwa viermal größer gefunden wird als in KCl-freien Lösungen von

$\text{SnCl}_2$ . Die Messungen in den Bromidlösungen haben in mehreren Beziehungen Anomalien gezeigt und verdienen wenig Vertrauen.

In Lösungen von Stannoperchlorat, bei denen man keine Komplexbildung annimmt, sollte die Hydrolysenkonstante, wenn man ein Salz von derselben Säure zusetzt, nicht wesentlich geändert werden. Dies stimmt auch mit den Resultaten der Tabelle 3 überein.

Tabelle 3.

Berechnung der hydrolytischen Konstante in Stannoperchloratlösungen.

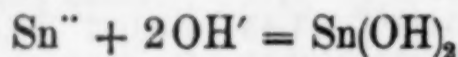
Versuch Nr.	Mol.- Konz. $\text{NaClO}_4$	Mol.- Konz. $\text{Sn}(\text{ClO}_4)_2$	$\text{pH}$ am Neutr.- Punkt	$c_{\text{H}^+}$	$\alpha$	$K \cdot 10^3$	$K' \cdot 10^3$
18	0	0,0545	1,95	0,014	0,257	4,8	1,7
19	0	0,0436	1,99	0,0128	0,294	5,3	2,2
20	0	0,00545	2,67	0,0024	0,44	1,85	1,5
21	0	0,00436	2,73	0,00207	0,474	1,9	1,7
22	0,5	0,0545	1,98	0,0124	0,228	3,7	1,1

Für die Stannoperchloratlösungen erhält man den Mittelwert  $K' = 1,8 \cdot 10^{-3}$  in guter Übereinstimmung mit dem Wert in der  $\text{KCl}$ -freien  $\text{SnCl}_2$ -Lösung.

#### 4. Berechnung der Sättigungskonstante.

Beim Passieren des Neutralisationspunktes hat es sich durchweg gezeigt, daß die Flüssigkeit zu opalisieren begann, und der nächste Zusatz von  $\text{NaOH}$  die Flüssigkeit trübe machte. Jeder neue Zusatz von Natronlauge hatte die Fällung eines flockigen weißen Niederschlages zur Folge, welcher durch kräftiges Umrühren mit Wasserstoff aufgeschlämmt gehalten wurde. Nimmt man an, daß dieser Niederschlag aus  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  besteht, wird man auf Grund der an bestimmten Punkten der Titrierung ermittelten Kenntnisse über die Konzentration der Wasserstoffionen und der Hydroxylionen dessen Löslichkeitsprodukt  $L$  berechnen können.

Laut der Gleichung:



erhält man:

$$L = c_{\text{Sn}^{++}} \cdot c_{\text{OH}' }^2 = \frac{c_{\text{Sn}^{++}}}{c_{\text{H}^+}^2} \cdot K_{\text{W}}^2,$$

wo  $c_{\text{Sn}^{++}}$  die Konzentration der Stannoionen,  $c_{\text{H}^+}$  die Konzentration der Wasserstoffionen und  $K_{\text{W}}$  die Dissoziationskonstante des Wassers ist. Um  $L$  zu berechnen, kann man zuerst die Größe des konstanten

Verhältnisses  $S = \frac{c_{\text{Sn}^{2+}}}{c_{\text{H}^+}^2}$  ermitteln. Dieser Ausdruck wird die Sättigungskonstante genannt.

Der Punkt der Titrierung, wo die nach der Neutralisation zugesetzte Natronlauge der Hälfte der ursprünglichen Stannomenge entspricht, ist an den graphischen Kurven durch einen mit „1 Äqu.“ bezeichneten senkrechten Strich gekennzeichnet. Durch Hilfe der auf Grund der vorliegenden Messungen erworbenen Kenntnisse über die Konzentration der Stannoionen und Wasserstoffionen an diesem Punkt ist die Sättigungskonstante berechnet. Wenn diese mit der zweiten Potenz der hydrolytischen Konstante des Wassers in der betreffenden Lösung multipliziert wird, erhält man das Löslichkeitsprodukt des Stannohydroxyds.

Zunächst ist eine „scheinbare Sättigungskonstante“ ohne Berücksichtigung der Komplexität der Stannosalze berechnet worden. Die scheinbare Sättigungskonstante bei einer gegebenen Halogenkonzentration gibt durch Multiplikation mit dem laut obiger Untersuchung über die Komplexbildung (l. c.) tatsächlich vorhandenen Bruchteil der Stannoionen die wahre Sättigungskonstante.

Die Konzentration der Wasserstoffionen wird aus den  $p_{\text{aH}}$ -Werten direkt ermittelt in der gleichen Weise, wie unter der Berechnung der hydrolytischen Konstante erwähnt.

Bei der Berechnung der Konzentration der Stannoionen ist folgendermaßen verfahren worden:

Bezeichnet man die Gesamtkonzentration des Zinns mit (Sn) und die Konzentration der nach dem Neutralisationspunkt zugesetzten Lauge, umgerechnet auf das Volumen der Lösung, mit (OH), so gilt

$$(\text{Sn}) = c_{\text{Sn}^{2+}} + 2c_{\text{Sn}_2\text{O}^{2+}} + c_{\text{Sn}(\text{OH})_2} \quad (1)$$

$$(\text{OH}) = 2c_{\text{Sn}_2\text{O}^{2+}} + c_{\text{Sn}(\text{OH})_2} - c_{\text{H}^+} \quad (2)$$

$c_{\text{Sn}(\text{OH})_2}$  bedeutet hier Mol  $\text{Sn}(\text{OH})_2$ , ausgefällt pro Liter Lösung. Wenn die Menge des zugesetzten Hydroxyls 1 Äquivalent Zinn entspricht, ist die gesamte molare Konzentration von Hydroxyl gleich der totalen molaren Konzentration von Zinn. Die Gleichungen (1) und (2) ergeben dann:

$$c_{\text{Sn}^{2+}} + c_{\text{Sn}_2\text{O}^{2+}} = \frac{(\text{Sn}) - c_{\text{H}^+}}{2} \quad (3)$$

Das Verhältnis zwischen  $c_{\text{Sn}^{2+}}$  und  $c_{\text{Sn}_2\text{O}^{2+}}$  ist gegeben durch die bereits bestimmte hydrolytische Konstante:

$$K' = \frac{2c_{\text{Sn}_2\text{O}^{2+}} \cdot c_{\text{H}^+}^2}{c_{\text{Sn}^{2+}}^2} \quad (4)$$

Aus den Gleichungen (3) und (4) erhält man durch Elimination von  $c_{\text{Sn}^{2+}\text{O}^{2-}}$ :

$$\frac{K'}{2c_{\text{H}^+}^2} \cdot c_{\text{Sn}^{2+}}^2 + c_{\text{Sn}^{2+}} - \frac{(\text{Sn}) - c_{\text{H}^+}}{2} = 0. \quad (5)$$

Die Gleichung (5), nach  $c_{\text{Sn}^{2+}}$  gelöst, ergibt:

$$c_{\text{Sn}^{2+}} = \frac{(\text{Sn}) - c_{\text{H}^+}}{1 + \sqrt{1 - \frac{K'}{c_{\text{H}^+}^2} \cdot [(\text{Sn}) - c_{\text{H}^+}]}}. \quad (6)$$

Bei der Berechnung von  $c_{\text{Sn}^{2+}}$  nach dieser Gleichung darf man nicht übersehen, daß die molare Konzentration von Stannosalz infolge der Volumenzunahme während der Titrierung etwas kleiner geworden ist. Bei der Berechnung ist daher diese Konzentrationsänderung berücksichtigt worden.

Wie diese Berechnung durchgeführt ist, geht aus folgendem Beispiel hervor:

Versuch 5. 50 cm<sup>3</sup> 0,5 m.-KCl + 0,056 m.-SnCl<sub>2</sub> + 0,0423 m.-HCl mit 0,956 m.-NaOH in 0,5 m.-KCl titriert.

$$p a_{\text{H}} \text{ (beim 1. Äquivalenzpunkt)} = 2,77; \quad a_{\text{H}^+} = 1,7 \cdot 10^{-3}; \\ c_{\text{H}^+} = 1,95 \cdot 10^{-3}.$$

$$(\text{Sn}) = \frac{0,056 \cdot 50}{55,1} = 0,0508, \quad \frac{K'}{2 \cdot c_{\text{H}^+}^2} = \frac{0,8 \cdot 10^{-4}}{0,76 \cdot 10^{-4}} = 1,05.$$

$$\frac{(\text{Sn}) - c_{\text{H}^+}}{2} = \frac{0,0508 - 0,00195}{2} = 0,0244,$$

$$1,05 \cdot c_{\text{Sn}^{2+}}^2 + c_{\text{Sn}^{2+}} - 0,0244 = 0$$

$$c_{\text{Sn}^{2+}} = \frac{2 \cdot 0,0244}{1 + \sqrt{1 + 4 \cdot 1,05 \cdot 0,0244}} = \frac{0,0488}{1 + \sqrt{1,03}} = \frac{0,0488}{2,01} = 0,0243.$$

$$\frac{c_{\text{Sn}^{2+}}}{c_{\text{H}^+}^2} = \frac{24,3 \cdot 10^{-3}}{3,8 \cdot 10^{-6}} = 6,4 \cdot 10^3.$$

In der Tabelle 4 sind die Resultate der Versuche mit Stannochlorid zusammengestellt.

Die wahre Sättigungskonstante der letzten Kolonne ist folgendermaßen berechnet worden: Bei einer 0,6-molaren Chlorionenkonzentration sind 5% des Stannochlorids als Stannoionen vorhanden. Der Mittelwert der scheinbaren Sättigungskonstanten der Versuche 5, 6, 7 und 8 ist  $4,3 \cdot 10^3$ . Wird diese Zahl mit  $\frac{5}{100}$  multipliziert, so erhält man den Wert  $2,17 \cdot 10^2$ . Dies ist also die wahre Sättigungskonstante von Sn(OH)<sub>2</sub>, die man durch Messungen von Stannochlorid in einer Lösung mit einer molaren Chlorionenkonzentration gleich 0,6 erhält. Bei der molaren Chlorionenkonzentration

Tabelle 4.

Berechnung der Sättigungskonstante für Stannohydroxyd aus Messungen in Stannochloridlösungen.

Versuch Nr.	Mol.- Konz. KCl	Total Chlor	Korri- gierte mol. Stanno- konz.	$p_{aH}$ beim 1. Äqui- valenz- punkt	$c_H \cdot 10^3$	$c_{Sn} \cdot 10^3$	$c_{Sn} \cdot 10^{-3}$ $c_H$	Die wahre Sättigungs- konstante	
5	0,5	0,642	0,0508	2,77	1,95	24,3	6,4	4,3	$2,17 \cdot 10^2$
6	0,5	0,652	0,0477	2,55	3,24	20,7	2,0		
7	0,5	0,515	0,0056	3,20	0,73	2,11	3,9		
8	0,5	0,514	0,00503	3,28	0,61	1,84	4,9		
11	0	0,157	0,0545	2,41	4,87	15,2	0,64	0,6	$1,32 \cdot 10^2$
12	0	0,118	0,0419	2,43	4,65	12,0	0,56		
13	0	0,0157	0,00597	2,80	1,76	1,45	0,47	0,59	$3,88 \cdot 10^2$
14	0	0,0118	0,00448	2,98	1,17	0,977	0,71		

0,14 sind 22% des Stannochlorids als Stannoionen abgespalten. Also berechnet sich die wahre Sättigungskonstante bei dieser Chlorionenkonzentration zu  $0,6 \cdot 10^3 \cdot \frac{5}{100} = 1,32 \cdot 10^2$ . Bei einer 0,014-molaren Chlorionenkonzentration ist der Prozentinhalt von Stannoionen 66, wodurch die wahre Sättigungskonstante

$$0,59 \cdot 10^3 \cdot \frac{66}{100} = 3,88 \cdot 10^2$$

wird. Der Mittelwert dieser Sättigungskonstanten ist  $S = 2,46 \cdot 10^2$ .

Bei den Bromiden ist es schwieriger, ähnliche Rechnungen auszuführen. Bei den in der 50-cm<sup>3</sup>-Flüssigkeit vorgenommenen Titrierungen hat es sich nämlich gezeigt, daß das Potential unmittelbar nach Passieren des Neutralisationspunktes wieder sinkt. Dies war bei Wiederholung der Versuche stets der Fall. Ein Sinken des Potentials entspricht einer scheinbaren Erhöhung der Wasserstoffionenkonzentration. Die Sättigungskonstante wird infolgedessen für diese Versuche niedriger als für die übrigen. Die Resultate gehen aus der Tabelle 5 hervor.

Eine 0,55-molare Bromionenkonzentration entspricht einem Prozentinhalt von Stannoionen gleich 12, und die wahre Sättigungskonstante beträgt deshalb  $1,13 \cdot 10^3 \cdot \frac{12}{100} = 1,36 \cdot 10^2$ . Die Ti-

trierungen von etwa 0,05-molarem Stannobromid ohne Salzzusatz geben einen allzu kleinen Wert der Sättigungskonstante. Bei einer 0,045-molaren Bromionenkonzentration sind 71% des Stannobromids als Stannoionen vorhanden. Dies entspricht einer wahren Sättigungs-

Tabelle 5.

Berechnung der Sättigungskonstante für Stannohydroxyd aus Messungen in Stannobromidlösungen.

Versuch Nr.	Mol.-Konz. KBr	Total Brom	Korrigierte mol. Stannokonz.	$p_{aH}$ beim 1. Äquivalenzpunkt	$c_H \cdot 10^3$	$c_{Sn} \cdot 10^3$	$\frac{c_{Sn}}{c_H^2} \cdot 10^{-3}$	Die wahre Sättigungskonstante
9	0,5	0,60	0,0306	2,50	3,65	10,38	0,78	1,13
10	0,5	0,51	0,00325	3,18	0,77	0,88	1,48	
15	0	0,246	0,0513	1,78	20,7	13,5	(0,03)	0,035
16	0	0,14	0,0381	1,90	15,7	9,65	(0,04)	
17	0	0,014	0,00407	2,88	1,47	0,605	0,279	2,46 · 10 <sup>2</sup>

konstante gleich  $0,035 \cdot 10^3 \frac{77}{100} = 0,27 \cdot 10^2$ , die ungefähr zehnmal

kleiner ist als die zu erwartende. Diese Bromidmessungen zeigen an mehreren Punkten ein abnormales Verhalten, ohne daß es gelungen ist, die Ursache davon zu ermitteln. So erhält man wie schon besprochen einen allzu großen Wert für  $K'$ , und der zweite Äquivalenzpunkt entspricht nicht wie bei den anderen Versuche dem Wendepunkt der Kurve. Die verdünnte Lösung aber (Versuch 17)

gibt für die Sättigungskonstante den Wert  $0,279 \cdot 10^3 \cdot \frac{88}{100} = 2,46 \cdot 10^2$ ,

der mit dem Mittelwert der durch Stannochlorid ermittelten Sättigungskonstanten übereinstimmt. Total Chlor und total Brom bezeichnen die Gesamtkonzentration von Halogen beim Anfang der Titrierung. Wie man sieht, ist zur Berechnung der wahren Sättigungskonstante der Mittelwert der totalen Chlor- bzw. Bromkonzentration verschiedener Versuche benutzt worden.

Für die Perchlorate sollten die scheinbare und die wahre Sättigungskonstante, wenn man keine Komplexbildung annimmt, dieselben werden. Wie aus der Tabelle 6 ersichtlich ist, liegen die

Tabelle 6.

Berechnung der Sättigungskonstante für Stannohydroxyd aus Messungen in Stannoperchloratlösungen.

Versuch Nr.	Mol.-Konz. NaClO <sub>4</sub>	Korrigierte mol. Stannokonz.	$p_{aH}$	$c_H \cdot 10^3$	$c_{Sn} \cdot 10^3$	$\frac{c_{Sn}}{c_H^2} \cdot 10^{-3}$
18	0	0,0483	2,37	5,33	14,65	5,1
19	0	0,0396	2,43	4,65	11,1	5,1
20	0	0,00538	2,90	1,40	1,27	6,7
21	0	0,00432	3,00	1,11	0,95	7,7
22	0,5	0,0483	2,47	3,99	11,65	7,3

Werte etwas höher als die für die Chloride und Bromide berechnet. Sie sind jedoch von der gleichen Größenordnung.

Bei Versuch 20 ist die Sättigungskonstante auch bei zwei anderen Punkten der Titrierung berechnet worden. Wenn die zugesetzte Natronlauge  $1/2$  Äquivalent Zinn entspricht, kann man schreiben:

$$\frac{K'}{2c_{H^+}^2} \cdot c_{Sn^{++}}^2 + c_{Sn^{++}} - \frac{1,5(Sn) - c_{H^+}}{2} = 0.$$

Daraus folgt:

$$\frac{c_{Sn^{++}}}{c_{H^+}^2} = \frac{19,2 \cdot 10^{-4}}{2,47 \cdot 10^{-6}} = 7,77 \cdot 10^2.$$

Wenn die zugesetzte Natronlauge  $1 1/2$  Äquivalent Zinn entspricht, wird

$$\frac{K'}{2c_{H^+}^2} \cdot c_{Sn^{++}}^2 + c_{Sn^{++}} - \frac{0,5(Sn) - c_{H^+}}{2} = 0$$

und man erhält:

$$\frac{c_{Sn^{++}}}{c_{H^+}^2} = \frac{56,7 \cdot 10^{-5}}{9,88 \cdot 10^{-7}} = 5,75 \cdot 10^2.$$

Wenn der durch den Zusatz von Natronlauge entstehende Niederschlag nur aus  $Sn(OH)_2$  besteht, sollten die verschiedenen Punkte des der Fällung entsprechenden Kurvenstückes denselben Wert für die Sättigungskonstante ergeben. Wie aus obigem Beispiel hervorgeht, trifft dies auch annähernd zu.

Nach Messungen von Wasserstoffelektroden in Lösungen von KCl mit einem kleinen Zusatz von KOH, von A. UNMACK (Chemisches Laboratorium der landwirtschaftlichen Hochschule Kopenhagen), kann die Konzentrations-Dissoziationskonstante  $c_{H^+} \cdot c_{OH^-}$  des Wassers in KCl-haltigen Lösungen bei  $25^\circ C$  nach folgender Formel berechnet werden:

$$-\log K_W = 14,002 + 0,112 \cdot c_{Ion} - 0,275 \cdot \sqrt[3]{c_{Ion}},$$

wo  $c_{Ion}$  die Ionenkonzentration bedeutet.

Eine 0,5-molare Lösung von KCl ergibt die Werte:

$$-\log K_W = 14,002 + 0,112 \cdot 0,5 - 0,275 \cdot \sqrt[3]{0,5} = 13,84,$$

$$K_W = 1,446 \cdot 10^{-14}.$$

Eine 0,1-molare Lösung von KCl gibt:

$$-\log K_W = 14,002 + 0,112 \cdot 0,1 - 0,275 \cdot \sqrt[3]{0,1} = 13,886$$

$$K_W = 1,302 \cdot 10^{-14}.$$

Diese Werte sind zur Berechnung des Löslichkeitsprodukts  $L$  des Stannohydroxyds aus der Sättigungskonstante benutzt. Dasselbe

ist, wie erwähnt, durch folgende Formel gegeben:  $L = \frac{c_{Sn^{++}}}{c_{H^+}^2} \cdot K_W^2.$

Die wahre Sättigungskonstante  $S$  für Lösungen mit 0,5 mol.-KCl bzw. 0,5 mol.-KBr oder 0,5 mol.-NaClO<sub>4</sub> ist mit  $(1,45 \cdot 10^{-14})^2$  multipliziert, und die wahre Sättigungskonstante für Stannochlorid-, Bromid- und Perchloratlösungen ohne Salzzusatz ist mit  $(1,3 \cdot 10^{-14})^2$  multipliziert. Die folgende Tabelle gibt die Resultate dieser Berechnungen.

Tabelle 7.  
Das Löslichkeitsprodukt  $L$  des Stannohydroxyds.

	Stanno- chlorid- lösungen mit 0,5 m.- KCl	Stanno- chlorid- lösungen ohne Salzzusatz	Stanno- bromid- lösungen mit 0,5 m.- KBr	Stanno- bromid- lösungen ohne Salz- zusatz	Stanno- perchlorat- lösungen mit 0,5 mol.- NaClO <sub>4</sub>	Stanno- perchlorat- lösungen ohne Salz- zusatz
$S =$	$2,17 \cdot 10^2$	$2,60 \cdot 10^2$	$1,36 \cdot 10^2$	$2,46 \cdot 10^2$	$7,3 \cdot 10^2$	$6,15 \cdot 10^2$
$L =$	$3,15 \cdot 10^{-26}$	$3,38 \cdot 10^{-26}$	$1,97 \cdot 10^{-26}$	$3,20 \cdot 10^{-26}$	$10,6 \cdot 10^{-26}$	$7,98 \cdot 10^{-26}$

##### 5. Der Wendepunkt der Titrierkurven und ihr alkalischer Zweig.

Derjenige Punkt der Titrierung, wo die zugesetzte Natronlauge der gesamten freien und an Stannosalz gebundenen Säuremenge entspricht, ist an den Kurven mit einem senkrechten, durch „2 Äqu.“ gekennzeichneten Strich bezeichnet. Für die Stannobromidtitrierungen in 50-cm<sup>3</sup>-Lösung fällt dieser und der Wendepunkt der Kurven nicht ganz zusammen. Bei sämtlichen übrigen Titrierungen fällt aber eine sehr steile Steigung der Kurve durchaus mit dem senkrechten Strich zusammen, welcher laut Analyse der ursprünglichen Lösung den Übergang zum alkalischen Teile der Kurve markiert.

Die Form der alkalischen Kurven ist in allen Versuchen dieselbe, wenn man von demselben Anfangsvolumen und derselben molaren Konzentration von KCl ausgeht, und es scheint gleichgültig zu sein, ob Stannosalz vorhanden ist oder nicht. Demnach scheinen bei den angewandten OH'-Konzentrationen keine wesentlichen Mengen von NaOH unter Lösung von Sn(OH)<sub>2</sub> und Bildung von Stannit verschwunden zu sein.

##### 6. Die Abnahme der Stannoionen während der Titrierung.

Es schien von Interesse zu sein, die Abnahme der Stannoionen während der Titrierung unmittelbar zu messen. Deshalb ist eine Titrierung von Stannochlorid mit Natronlauge vorgenommen, wo anstatt einer Wasserstoffelektrode eine Zinnelektrode benutzt wurde (Versuch 23). Die Resultate der Titrierung sind in Fig. 3 aufgetragen.  $pa_{Sn}$  bedeutet  $-\log a_{Sn}$ , dem  $pa_H$  bei der Wasserstoffelektrode entsprechend. Die Aktivität der Stannoionen ist bei 25°C

durch die Gleichung gegeben:  $-\log a_{\text{Sn}^{2+}} = \frac{E - E_0}{0,02955}$ , wo  $E$  das Potential der gemessenen Zinnelektrode (in diesem Falle  $E_{\text{beobachtet}} - 0,2503$ ) und  $E_0$  das Normalpotential  $\text{Sn}/\text{Sn}^{2+}$  gegenüber einer Wasserstoffelektrode mit Wasserstoffionenaktivität 1 und Wasserstoffdruck 1 Atm. ist. Nach Potentialmessungen in Stannosalzlösungen bei Untersuchung ihrer Komplexbildung (l. c.) hat dieses Normalpotential einen Wert von 0,1359 Volt. Also wird:

$$-\log a_{\text{Sn}^{2+}} = \frac{E - 0,1359}{0,02955}. \quad (1)$$

Aus den obenerwähnten Potentialmessungen (l. c.) ergibt sich, daß für den Aktivitätskoeffizienten der Stannoionen folgende Formel geschrieben werden kann:

$$-\log f = \frac{2}{\alpha + \frac{1}{\sqrt{\mu}}} = \frac{2}{4,41 + \frac{1}{\sqrt{\mu}}}, \quad (2)$$

wo  $\mu$  die Ionenstärke in der vorliegenden Lösung ist.

Mit Hilfe der Gleichungen (1) und (2) kann man bei jedem beliebigen Punkte der Titrierung die Konzentration der Stannoionen ermitteln, indem  $c_{\text{Sn}^{2+}} = \frac{a_{\text{Sn}^{2+}}}{f}$ . Im Versuch 23 kann man mit einer Ionenstärke von 0,696 rechnen (indem man die Komplexbildung nicht berücksichtigt). Dies ergibt  $f = 0,43$ .

Beim Anfang der Titrierung hat man:

$$-\log a_{\text{Sn}^{2+}} = 3,07; \quad a_{\text{Sn}^{2+}} = 0,000852; \quad c_{\text{Sn}^{2+}} = \frac{0,000852}{0,43} = 0,00198.$$

$$\text{Der Prozentinhalt von Stannoionen ist deshalb } \frac{0,00198}{0,0576} \cdot 100 = 3,44.$$

Bei einer 0,6-molaren Chlorionenkonzentration sind nach früheren Untersuchungen (l. c.) zwischen 3 und 4% des Stannochlorids als Stannoionen abgespalten, was mit diesem Resultat übereinstimmt.

Bei der Berechnung der Stannoionenkonzentration aus den  $p_{\text{aH}}$ -Werten im 1. Äquivalenzpunkt in Stannochloridlösungen mit 0,5 m.-KCl bei Titrierungen in 50 cm<sup>3</sup> Flüssigkeit hat sich gezeigt, daß diese ungefähr 2,5mal kleiner ist als beim Anfang der Titrierung. Aus Versuch 23 mit Zinnelektrode kann man die Stannoionenaktivität an diesem Punkte unmittelbar aus der Figur entnehmen. Es ist beim 1. Äquivalenzpunkt:

$$p_{\text{aSn}} = 3,48; \quad a_{\text{Sn}^{2+}} = 0,000332; \quad c_{\text{Sn}^{2+}} = \frac{0,000332}{0,43} = 0,00077.$$

Das Verhältnis zwischen den Stannoionenkonzentrationen beim Anfang

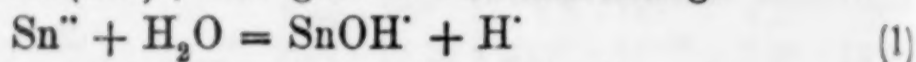
der Titrierung und beim 1. Äquivalenzpunkt ist also  $\frac{0,00198}{0,00077} = 2,57$ .

Die Messungen mit Wasserstoffelektrode und diejenige mit Zinnelektrode stimmen somit gut überein.

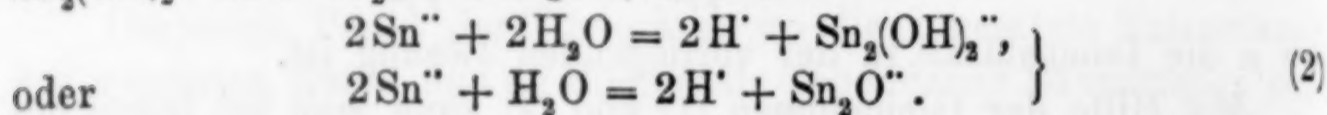
### Zusammenfassung.

1. Es ist eine Reihe von potentiometrischen Titrierungen mit NaOH von Stannosalzlösungen vorgenommen worden. Die Versuchsergebnisse sind graphisch dargestellt. Die Ordinatenachse zeigt die  $p_{aH}$ -Werte und die Abszissenachse die Menge der zugesetzten Natronlauge.

2. Es wird angenommen, daß die Hydrolyse so verläuft, daß das Monohydroxoion  $\text{Sn}(\text{OH})'$ , das gemäß der Gleichung:



gebildet wird, ohne oder mit Wasserabspaltung in eine dimere Form  $\text{Sn}_2(\text{OH})_2''$  bzw.  $\text{Sn}_2\text{O}''$  übergeht, so daß



Wie aus den Tabellen 1, 2 und 3 hervorgeht, sinkt nämlich der Wert der hydrolytischen Konstante  $K = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot m$  nach Gleichung (1) mit der Verdünnung. Die Gleichung (2) aber führt zu dem Ausdruck:  $K' = \frac{\alpha^3}{(1 - \alpha)^2} \cdot m$ , dessen Wert von der Verdünnung unabhängig ist.

Die Resultate der Messungen sind:

Stannochlorid mit 0,5 m.-KCl,  $K' = 0,08 \cdot 10^{-3}$

Stannochlorid ohne Salzzusatz,  $K' = 2,0 \cdot 10^{-3}$

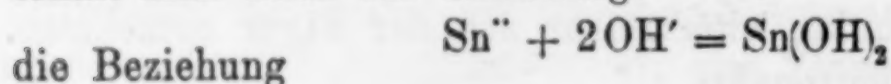
Stannobromid mit 0,5 m.-KBr,  $K' = 0,58 \cdot 10^{-3}$

Stannobromid ohne Salzzusatz,  $K' = (8,3 \cdot 10^{-3})^1$

Stannoperchlorat,  $K' = 1,8 \cdot 10^{-3}$

Der Unterschied zwischen den Werten der hydrolytischen Konstanten in Lösungen mit und ohne Salzzusatz wird quantitativ durch Komplexbildung erklärt.

3. Wenn der Neutralisationspunkt passiert ist, wird ein Niederschlag gefällt. Nimmt man an, daß dieser aus  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  besteht, erhält man nach der Gleichung:



die Beziehung

$$L = c_{\text{Sn}''} \cdot c_{\text{OH}'}^2 = \frac{c_{\text{Sn}''}}{c_{\text{H}'}^2} \cdot K_{\text{W}}^2,$$

<sup>1)</sup> Dieser Wert ist unsicher.

wo  $L$  das Löslichkeitsprodukt des Stannohydroxyds ist. Das konstante Verhältnis  $S = \frac{c_{\text{Sn}^{++}}}{c_{\text{H}^+}^2}$  wird die Sättigungskonstante genannt und ist mittels der Wasserstoffionenkonzentration am 1. Äquivalenzpunkt berechnet. Die Tabellen 4, 5 und 6 geben die Resultate dieser Berechnungen. Das Löslichkeitsprodukt des Stannohydroxyds wird nach diesen Messungen etwa  $5 \cdot 10^{-26}$ . (Vgl. Tabelle 7.)

4. Durch eine Titrierung, bei der anstatt der gewöhnlichen Wasserstoffelektrode eine Zinnelektrode benutzt wurde, konnte die Abnahme der Konzentration der Stannoionen verfolgt werden. Die Berechnungen nach diesem Versuch stimmen mit den nach den übrigen Berechnungen zu erwartenden Resultaten gut überein.

5. Der alkalische Teil der Titrierkurven hatte für entsprechende Lösungen dieselbe Form. Durch einen Vergleich mit Titrierkurven von HCl in KCl ging hervor, daß bei den angewandten OH'-Konzentrationen keine wesentliche Bildung von Stannit stattgefunden hatte.

Vorliegende Arbeit ist im chemischen Laboratorium der Königl. tierärztlichen und landwirtschaftlichen Hochschule Kopenhagen ausgeführt worden. Es ist mir eine Freude, dem Leiter des Instituts, Herrn Professor Dr. N. BJERRUM, auf dessen Anregung die Arbeit begonnen wurde, für sein wohlwollendes Interesse und seine lehrreiche Anleitung zu danken.

**Kopenhagen**, Chemisches Laboratorium der Königlichen tierärztlichen und landwirtschaftlichen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Juni 1928.

---

#### Berichtigung.

In Band 174, Heft 1, der Arbeit von K. C. SEN, Seite 75: „Der Einfluß des Lösungsvolumen und der Masse des Adsorbens bei der Adsorption von arseniger Säure durch Metallhydroxyde“, muß es bei der Anmerkung 4 heißen:

K. C. SEN, *Journ. phys. Chem.* 31 (1927), 419, 686, 922  
und auf Seite 78 in der Anmerkung:

K. C. SEN, *Journ. phys. Chem.* Noch nicht veröffentlicht.

Ferner ist folgender Zusatz zu machen: Die Rechnungen mit verschiedenen Volumen sind hier gegeben für die Endkonzentration  $C$ , die den gesamten nicht adsorbierten gelösten Stoff darstellt. Soll  $C$  bedeuten Gramm pro Liter, dann ziehen sich die Kurven in Fig. 1 eng zusammen, und für Zirkonhydroxyd scheinen sie unabhängig von dem Volumen zu sein. Dieses wird in einer anderen Arbeit über den „Einfluß des Volums auf die Adsorption von arseniger Säure durch Eisen ... und Aluminiumhydroxyd“ weiter diskutiert und die dortigen Schlüsse müssen mit den Versuchsergebnissen oben gegeben betrachtet werden.

---

**Aufruf für Bewerber um ein Stipendium aus der  
„van't Hoff-Stiftung“, zur Unterstützung von Forschern auf  
dem Gebiete der reinen oder angewandten Chemie.**

In Zusammenhang mit den Vorschriften der „VAN'T HOFF-Stiftung“, gegründet am 28. Juni 1913, wird folgendes zur Kenntnis der Interessenten gebracht:

Die Stiftung, welche in Amsterdam ihren Sitz hat, und deren Verwaltung bei der Königlichen Akademie der Wissenschaften liegt, hat den Zweck, jedes Jahr vor dem 1. März aus den Zinsen des Kapitals an Forscher auf dem Gebiete der reinen oder angewandten Chemie Unterstützung zu gewähren. Reflektanten haben sich vor dem, dem oben erwähnten Datum vorangehenden 5. November anzumelden bei der Kommission, welche mit der Festsetzung der Beträge beauftragt ist.

Diese Kommission ist zurzeit folgendermaßen zusammengesetzt:

A. F. HOLLEMAN, Vorsitzender; F. M. JAEGER; A. SMITS; J. P. WIBAUT, Schriftführer. Die Kommission hat die Befugnis, noch andere Mitglieder zur Mitbeurteilung der Anfragen zu ernennen, jedesmal für höchstens ein Jahr.

Die Namen derjenigen, welchen eine Unterstützung gewährt worden ist, werden öffentlich bekannt gemacht. Die Betreffenden werden gebeten, einige Exemplare ihrer diesbezüglichen Arbeiten der Kommission zuzustellen. Sie sind übrigens völlig frei in der Wahl der Form oder des Organs, worin sie die Resultate ihrer Forschungen zu veröffentlichen wünschen, wenn nur dabei mitgeteilt wird, daß diese Untersuchungen mit Unterstützung der „VAN'T HOFF-Stiftung“ ausgeführt worden sind.

Die für das Jahr 1929 verfügbaren Gelder belaufen sich auf ungefähr 1200 holl. Gulden. Bewerbungen sind eingeschrieben per Post mit detaillierter Angabe des Zweckes, zu welchem die Gelder (deren Betrag ausdrücklich anzugeben ist) benutzt werden sollen und der Gründe, weshalb die Betreffenden eine Unterstützung beantragen, zu richten an: Het Bestuur der Koninklijke Akademie van Wetenschappen, bestemd voor de Commissie van het „VAN'T HOFF-fonds“, Trippenhuis, Kloveniersburgwal, te Amsterdam. Die Bewerbungen müssen vor dem 1. November 1928 eingelaufen und in lateinischen Buchstaben geschrieben sein.

25. Juni 1928.

**Die Kommission der „van't Hoff-Stiftung“**

A. F. HOLLEMAN, Vorsitzender.

J. P. WIBAUT, Schriftführer.

## Register für die Bände 172—174.

(Bearbeitet von I. Koppel-Berlin.)

## Autorenregister.

- Abel, E., 1928, 174, 257. Die binären Systeme Cadmium-Antimon und Cadmium-Blei (m. O. Redlich u. J. Adler).
- 1928, 174, 269. Ternäres System Blei-Antimon-Cadmium (m. O. Redlich u. J. Adler).
- Adler, Hans, 1928, 172, 372. Dichten von Mischungen aus  $\text{CdCl}_2$  und  $\text{KCl}$  im Schmelzfluß (m. R. Lorenz).
- 1928, 173, 324. Oberflächenspannung einiger geschmolzener Metalle gegen geschmolzene Salze (m. R. Lorenz).
- Adler, J., 1928, 174, 257. Die binären Systeme Cadmium-Antimon und Cadmium-Blei (m. E. Abel u. O. Redlich).
- 1928, 174, 269. Ternäres System Blei-Antimon-Cadmium (m. E. Abel u. O. Redlich).
- Agde, G., 1928, 173, 111. Existenznachweis des Eisenchlorürhexahydrats (m. Fr. Schimmel).
- Aulich, Willi, 1928, 172, 321. Doppelsalze der Selensäure (m. J. Meyer).
- Balarew, D., 1928, 174, 295. Neuartige Mischkristalle IX. (m. R. Kaischew u. B. Srebrow).
- Beck, Gottfried, 1928, 174, 31. Thermodynamische Beziehungen zur Konstitution von Verbindungen drei- und mehrwertiger Elemente.
- Beck, Julius, 1928, 172, 344. Das Vorkommen von Jod in Phosphatlagern (m. E. Wilke-Dörfurt u. G. Plepp).
- Bikermann, J., 1928, 172, 229. Katalytische Zersetzung des Wasserstoff-per-oxyds durch Osmiumtetroxyd in Gegenwart von Alkali (m. L. Tschugajeff).
- Biltz, Wilhelm, 1928, 172, 273. Aufklärung von Kieselhydraten mittels des Ammoniak-Extraktionsverfahrens (m. E. Rahlfs).
- 1928, 172, 292. Aufklärung von Tonerdehydraten nach dem Ammoniak-Extraktionsverfahren (m. G. A. Lehrer u. K. Meisel).
- 1928, 172, 385. Molekular- und Atomvolumina 19. Die Dichten von Chloriden des Urans, Wolframs und Molybdäns (m. C. Fendius).
- 1928, 174, 42. Molekular- und Atomvolumina 20. Raumbeanspruchung von Wasserstoff in Metallhydriden.
- Birk, Erwin, 1928, 172, 395. Molekular- und Atomvolumina 20. Dichtemessungen an Jodchloriden.
- Biswas, N. N., 1928, 173, 125. Chemiluminescenz bei der Oxydation von Farbstoffen durch Ozon (m. N. R. Dhar).
- Bobtelsky, M., 1928, 172, 196. Entfärbungsgeschwindigkeit von Kaliumpermanganat durch Oxalsäure und ihre Beeinflussung durch Lösungsgenossen (m. D. Kaplan).
- Bödtker-Naess, G., 1928, 174, 24. Kubisch-kristallisierende Hexammin- und Pentamminaquokomplexsalze von dreiwertigen Co und Cr (m. O. Hassel).
- Borodulin, M., 1928, 172, 227. Geschwindigkeit der Destillation des Osmiumtetroxyds aus wäßrigen Lösungen (m. L. Tschugajeff).
- Brintzinger, H., 1928, 172, 426. Der Temperaturkoeffizient der Dialyse (m. B. Troemer).
- Brody, E., 1928, 172, 84. Konstitution des Silbersubfluorides II. (m. Th. Milner).
- Butkewitsch, F., 1928, 172, 231. Umwandlungen in der Reihe der Osmiumsäurederivate (m. L. Tschugajeff).
- Chlopin, Witalius, 1928, 172, 310. Fraktionierte Kristallisation radioaktiver Stoffe III. Verteilung des Radiums zwischen festem kristallinischem  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und seiner gesättigten wäßrigen Lösung bei  $0^\circ$  und  $35^\circ$  (m. A. Polessitsky).
- Czernotzky, A., 1928, 174, 179. Höhere Polythionate (m. A. Kurtenacker).

- Delss, E., 1928, 172, 32. Das Ferrohydroxyd (m. G. Schikorr).
- Dennis, L. M., 1928, 174, 97. Germanium.
- Dhar, N. R., 1928, 173, 125. Chemiluminescenz bei der Oxydation von Farbstoffen durch Ozon (m. N. N. Biswas).
- 1928, 174, 1. Zustand einiger wenig löslicher Hydroxyde in Kalium- und Ammoniumhydroxydlösungen nach Zähigkeitsmessungen (m. K. Mohanlal).
- Dittler, E., 1928, 174, 342. Mineralsynthetische Studien an Sapphirin.
- Faber, Hermann, 1928, 173, 225. Schnell durchführbare, gasvolumetrische Bestimmung des Kaliums (m. G. Jander).
- Fedotieff, N. P., 1928, 173, 81. Elektrolytische Kupferausscheidung aus Kupferchlorürlösungen (m. P. P. Fedotieff.)
- Fedotieff, P. P., 1928, 173, 81. Elektrolytische Kupferausscheidung aus Kupferchlorürlösungen (m. N. P. Fedotieff).
- Fendlus, Curt, 1928, 172, 385. Molekular- und Atomvolumina 19. Die Dichten von Chloriden des Urans, Wolframs und Molybdäns (m. W. Biltz).
- Fischer, Joseph, 1928, 172, 417. Stickstoff-3-fluorid (m. O. Ruff u. F. Luft).
- Fresno, Carlos del, 1928, 172, 256. Konstitution des Silbersubfluorids.
- Fricke, R., 1928, 172, 234. Lösungsgleichgewichte von kristallisiertem Zinkhydroxyd mit Natronlauge (m. H. Humme).
- Fritzmann, E., 1928, 172, 213. Zur Kenntnis des Osmiums. Übersicht der Arbeiten von L. Tschugajeff † über Osmium.
- Gerlach, W., 1928, 173, 92. Quantitativer spektralanalytischer Nachweis von Blei im Gold und eine neue Methode zur Emissionsspektralanalyse (m. E. Schweitzer).
- 1928, 173, 104. Spektroskopische Methode zum Nachweis der Lagerung von Verunreinigungen in einem Metall (m. E. Schweitzer).
- Gotta, A., 1928, 172, 1. Eigenschaften einiger Metallwasserstoffe (m. A. Sieverts).
- Hassel, O., 1928, 174, 24. Kubisch-kristallisierende Hexammin- und Pentammin-aquokomplexsalze von dreiwertigem Co und Cr (m. G. Bödtker-Naess).
- Heidebrink, W., 1928, 173, 287. Lichtabsorption gelöster und fester Salze und Ionenabsorption (m. H. Ley).
- Heike, W., 1928, 174, 244. Rekristallisation von gegossenem, noch nicht weiter behandeltem Stahl nach Warmverformung (m. F. Westerholt).
- Herschkowitsch, M., 1928, 173, 222. Das System Kupfersulfat-Ammonoxalat-Ammoniak.
- Herz, W., 1928, 172, 414. Zusammenhang von Flüssigkeitseigenschaften mit den orthobaren Dichten.
- 1928, 173, 358. Schwingungszahl und Molekelanzahl bei organischen Verbindungen.
- 1928, 173, 411. Zur Kenntnis gleicher Viscositäten II.
- Hettich, A., 1928, 172, 121. Kristallklasse des Pentaerythrits und das tetraëdrische Kohlenstoffatom (m. A. Schleede).
- Heumann, J., 1928, 173, 27. Ungeschützte gleichteilige Silberhydrosole III. (m. J. Voigt).
- Hirsch, Bruno, 1928, 173, 14. Plastizität IV. Plastische Massen mit Siliciumdioxid (m. O. Ruff).
- Holtmeier, Hermann, 1928, 173, 49. Ferri-, Nickel- usw. -acetate und ein sehr basisches kristallisiertes Ferriacetat (m. R. Weinland).
- Humme, H., 1928, 172, 234. Lösungsgleichgewichte von kristallisiertem Zinkhydroxyd mit Natronlauge (m. R. Fricke).
- Jander, Gerhart, 1928, 173, 225. Schnell durchführbare, gasvolumetrische Bestimmung des Kaliums (m. H. Faber).
- Jander, Wilhelm, 1928, 172, 129. Gleichgewichte von Sulfiden und Silicaten im Schmelzfluß (m. K. Rothschild).
- 1928, 174, 11. Reaktionen im festen Zustand bei höheren Temperaturen. IV. Reaktionen zwischen basischen und sauren Oxyden usw.
- Jellinghaus, W., 1928, 174, 225. Volumenisobaren des Wassers bis zur Schmelzkurve (m. G. Tammann).
- Jellinek, Karl, 1928, 173, 164. Die Reduktion von Metalloxyden, insbesondere das Gleichgewicht der Reaktion  $\text{Zn} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{ZnO} + \text{CO}$  (m. B. Potiechin).

- Jenckel, E., 1928, 173, 337. Einfluß des Drucks auf die Potentiale der mit Wasserstoff beladenen Elektroden und den Einfluß des Drucks auf die Stromspannungskurven (m. G. Tammann).
- Johnson, Mimi, 1928, 172, 167. Vorkommen und Nachweis der Platinmetalle in norwegischen Gesteinen II.
- Kaischew, R., 1928, 174, 295. Neuartige Mischkristalle IX. (m. D. Balarew u. B. Srebrow).
- Kaplan, D., 1928, 172, 196. Entfärbungsgeschwindigkeit von Kaliumpermanganat durch Oxalsäure und ihre Beeinflussung durch Lösungsgenossen (m. M. Bobtelsky).
- Kautsky, H., 1928, 173, 115. Oxysiloxene (m. H. Thiele).
- Kirchner, U., 1928, 173, 395. Innere Reibung hochviscöser Stoffe (m. H. Ley).
- Kögl, Hans, 1928, 172, 265. Samariumsubhaloide (m. W. Prandtl).
- Kordes, E., 1928, 173, 1. Eutektische Gefrierpunktserniedrigung in binären Gemischen. V. Bestimmung von Molekulargewichten aus der Lage des Eutektikums.
- Korinth, E., 1928, 174, 57. Beobachtungen an Schwefel und Selen.
- Kratz, H., 1928, 174, 142. Holzkohle als Adsorptionsmittel für Gase (m. A. Magnus u. E. Sauter).
- Krause, Alfons, 1928, 174, 145. Oxydation des Ferrohydroxyds an der Luft.
- Krauss, F., 1928, 173, 63. Cyanverbindungen des Rutheniums (m. G. Schrader).
- Kurtenacker, A., 1928, 174, 179. Höhere Polythionate (m. A. Czernotzky).
- Kuschmann, Johann, 1928, 173, 233. Reduktion des durch Wägung in Luft ermittelten Gewichtes pulverförmiger Substanzen auf den leeren Raum (m. R. Ruer).
- 1928, 173, 262. Auffallend große Änderungen der spez. Gewichte von Kupfer und von Silber (m. R. Ruer).
- Laas, F., 1928, 172, 65. Gleichmäßig gefärbte Kristalle, die sich aus hinreichend tief unterkühlten Schmelzen bilden (m. G. Tammann).
- Larsson, Erik, 1928, 172, 375. Dissoziationskonstanten einiger Merkapto monocarbonsäuren.
- Lehrer, Gustav Adolf, 1928, 172, 292. Aufklärung von Tonerdehydraten nach dem Ammoniak-Extraktionsverfahren (m. W. Biltz u. K. Meisel).
- Ley, H., 1928, 173, 287. Lichtabsorption gelöster und fester Salze und Ionenabsorption (m. W. Heidebrink).
- 1928, 173, 395. Innere Reibung hochviscöser Stoffe (m. U. Kirchner).
- Lorenz, Richard, 1928, 172, 372. Dichten von Mischungen aus  $\text{CdCl}_2$  und  $\text{KCl}$  im Schmelzfluß (m. H. Adler).
- 1928, 173, 324. Oberflächenspannung einiger geschmolzener Metalle gegen geschmolzene Salze (m. H. Adler).
- 1928, 174, 161. Bemerkungen zum neuen Massenwirkungsgesetz IV. Zusammenhang zwischen Ausgangsgemisch und Gleichgewichtsmischung (m. P. Wolff).
- 1928, 174, 171. Massenwirkungsgesetz V. Rolle der Molzahlen und die Lage der Äquivalenzpunkte (m. G. Schulz).
- Luckmann, H., 1928, 172, 353. Studien über das Indium (m. A. Thiel).
- Luft, Fritz, 1928, 172, 417. Stickstoff-3-fluorid (m. O. Ruff u. J. Fischer).
- Lukaschuk, A. J., 1928, 172, 223. Verteilung des Osmiumtetroxyds zwischen Kohlenstofftetrachlorid, Wasser und Alkali (m. L. Tschugajeff).
- Lunde, Gulbrand, 1928, 172, 167. Vorkommen und Nachweis der Platinmetalle in norwegischen Gesteinen II. (m. M. Johnson).
- Magnus, A., 1928, 174, 142. Holzkohle als Adsorptionsmittel für Gase (m. E. Sauter u. H. Kratz).
- Meisel, Karl, 1928, 172, 292. Aufklärung von Tonerdehydraten nach dem Ammoniakextraktionsverfahren (m. W. Biltz u. G. A. Lehrer).
- Meyer, Julius, 1928, 172, 321. Doppelsalze der Selensäure (m. W. Aulich).
- Milner, Th., 1928, 172, 84. Konstitution des Silbersubfluorides II. (m. E. Brody).
- Mohanlal, K., 1928, 174, 1. Zustand einiger wenig löslicher Hydroxyde in Kalium- und Ammoniumhydroxydlösungen nach Zähigkeitsmessungen (m. N. R. Dhar).
- Morisawa, Otoklehi, 1928, 173, 361. Schrumpfung des Glasfadens beim Erhitzen (m. J. Sawai).

- Müller, E. L., 1928, 173, 297. Persäuren des Urans, Tantals und Niobs (m. A. Sieverts).
- 1928, 173, 313. Vanadinverbindungen und siedende Schwefelsäure (m. A. Sieverts).
- Oelsen, W., 1928, 172, 407. Bestimmung der Dampfdrucke von Riechstoffen (m. G. Tammann).
- Onoda, Tadashi, 1928, 172, 87. Die Überspannung; Messung der Minimumüberspannung aus der Stromspannungskurve.
- 1928, 172, 109. Überspannung; Bez. der minimalen Überspannung und der Stromdichte.
- Peter, O., 1928, 173, 169. Beiträge zur systematischen Indikatorenkunde XII. Azoidikatoren (m. A. Thiel).
- Plater, J., 1928, 174, 321. Amphoterie des Cadmiumhydroxyds.
- Pillsbury, M. Elizabeth, 1928, 172, 243. Viscositätsisothermen binärer Mischungen (m. G. Tammann).
- Plepp, Gaston, 1928, 172, 344. Das Vorkommen von Jod in Phosphatlagern (m. E. Wilke-Dörfurt u. J. Beck).
- Polessitsky, Alexander, 1928, 172, 310. Fraktionierte Kristallisation radioaktiver Stoffe. III. Verteilung des Radiums zwischen festem kristallinischem  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und seiner gesättigten, wäßrigen Lösung bei  $0^\circ$  und  $35^\circ$  (m. W. Chlopin).
- Posner, E., 1928, 174, 290. Quantitative Bestimmung von Kohlenwasserstoffdämpfen in der Luft durch aktive Kohle.
- Potiechin, Boris, 1928, 173, 164. Die Reduktion von Metalloxyden, insbesondere das Gleichgewicht der Reaktion  $\text{Zn} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{ZnO} + \text{CO}$  (m. K. Jellineck).
- Prandtl, Wilhelm, 1928, 172, 265. Samariumsubhaloide (m. H. Kögl).
- Prytz, Milda, 1928, 172, 147. Komplexbildung in Stannochlorid- und Stannobromidlösungen.
- 1928, 174, 355. Hydrolysemessungen in Stannosalzlösungen.
- Rahlfs, Erich, 1928, 172, 273. Aufklärung von Kieselhydraten mittels des Ammoniakextraktionsverfahrens (m. W. Biltz).
- Rakowsky, A. W., 1928, 174, 91. Gleichgewicht im ternären System  $\text{CrO}_3$ - $\text{SO}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$  (m. D. N. Tarassenkow).
- Rây, Priyadarajan, 1928, 174, 189. Koordination und Atomstruktur.
- Redlich, Otto, 1928, 174, 257. Die binären Systeme Cadmium-Antimon und Cadmium-Blei (m. E. Abel u. J. Adler).
- 1928, 174, 269. Ternäres System Blei-Antimon-Cadmium (m. E. Abel u. J. Adler).
- 1928, 174, 281. Ableitung der Phasenregel.
- 1928, 174, 285. Nomographische Umrechnung von Gewichtsprozenten in Atomprozente im ternären System.
- Reerink, E. H., 1928, 173, 45. Herstellung von reinem Platin.
- Riebeth, A., 1928, 173, 373. Plastizität V. Plastische Massen mit verschiedenen anorganischen Stoffen und die Möglichkeiten ihrer keramischen Verwertung (m. O. Ruff).
- Rothschild, Kurt, 1928, 172, 129. Gleichgewichte von Sulfiden und Silicaten im Schmelzfluß (m. W. Jander).
- Ruer, Rudolf, 1928, 173, 233. Die Reduktion des durch Wägung in Luft ermittelten Gewichtes pulverförmiger Substanzen auf den leeren Raum (m. J. Kuschmann).
- 1928, 173, 262. Auffallend große Änderungen der spez. Gewichte von Kupfer und Silber (m. J. Kuschmann).
- Ruff, Otto, 1928, 172, 417. Stickstoff-3-fluorid (m. J. Fischer u. F. Luft).
- 1928, 173, 14. Plastizität IV. Plastische Massen mit Siliciumdioxid (m. B. Hirsch).
- 1928, 173, 373. Plastizität V. Plastische Massen mit verschiedenen anorganischen Stoffen und die Möglichkeiten ihrer keramischen Verwertung (m. A. Riebeth).
- Saldau, P., 1928, 173, 273. Verwandlungen der  $\beta$ -Phase im System Kupfer-Zink (m. J. Schmidt).

- Sauter, E., 1928, 174, 142. Holzkohle als Adsorptionsmittel für Gase (m. A. Magnus u. H. Kratz).
- Sawal, Ikutaro, 1928, 173, 361. Schrumpfung des Glasfadens beim Erhitzen (m. O. Morisawa).
- Schikorr, G., 1928, 172, 32. Das Ferrohydroxyd (m. E. Deiss).
- Schimmel, Fr., 1928, 173, 111. Existenznachweis des Eisenchlorürhexahydrats (m. G. Agde).
- Schleede, A., 1928, 172, 121. Kristallklasse des Pentaerythrits und das tetraedrische Kohlenstoffatom (m. A. Hettich).
- Schmidt, J., 1928, 173, 273. Verwandlungen der  $\beta$ -Phase im System Kupfer-Zink (m. P. Saldau).
- Schneider, J., 1928, 172, 43. Abhängigkeit der Absorptionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs durch Palladium, Eisen und Nickel von der Kristallitenorientierung (m. G. Tammann).
- Schrader, G., 1928, 173, 63. Cyanverbindungen des Rutheniums (m. F. Krauss).
- Schroeter, K., 1928, 174, 193. Magnetische Sättigung von Eisencarbid (m. F. Stäblein).
- Schulz, Georg, 1928, 174, 171. Massenwirkungsgesetz V. Rolle der Molzahlen und die Lage der Äquivalenzpunkte (m. R. Lorenz).
- Schwarzkopf, E., 1928, 174, 216. Änderung der Temperatur des Volumenminimums von Wasser in Abhängigkeit vom Druck, verglichen mit der von Lösungen in Abhängigkeit von der Konzentration (m. G. Tammann).
- Schweitzer, Eugen, 1928, 173, 92. Quantitativer spektralanalytischer Nachweis von Blei im Gold und eine neue Methode zur Emissionsspektralanalyse (m. W. Gerlach).
- 1928, 173, 104. Spektroskopische Methode zum Nachweis der Lagerung von Verunreinigungen in einem Metall (m. W. Gerlach).
- Seifert, H., 1928, 174, 318. Symmetrie der Wachstumskörper des Pentaerythrit.
- Sen, K. C., 1928, 174, 61. Verhinderung der Fällung einiger Metallhydroxyde aus ihren Lösungen durch Zuckerarten.
- 1928, 174, 75. Einfluß des Lösungsvolumens und der Masse des Adsorbens bei der Adsorption von arseniger Säure durch Metallhydroxyde.
- 1928, 174, 82. Einfluß des Volumens auf die Adsorption von arseniger Säure durch Eisen- und Aluminiumhydroxyd.
- Sieverts, A., 1928, 172, 1. Eigenschaften einiger Metallwasserstoffe (m. A. Gotta).
- 1928, 173, 297. Persäure des Urans, Tantals und Niobs (m. E. L. Müller).
- 1928, 173, 313. Vanadinverbindungen und siedende Schwefelsäure (m. E. L. Müller).
- Srebrow, B., 1928, 174, 295. Neuartige Mischkristalle IX. (m. D. Balarew u. R. Kaischew).
- Stäblein, F., 1928, 174, 193. Magnetische Sättigung von Eisencarbid (m. K. Schroeter).
- Syrkin, J. K., 1928, 174, 47. Bestimmung der Dipolmomente aus kritischen Größen.
- Sworykin, A., 1928, 173, 73. Ausscheidung von Mischkristallen aus Lösungen (m. G. Tammann).
- Tammann, G., 1928, 172, 43. Abhängigkeit der Absorptionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs durch Palladium, Eisen und Nickel von der Kristallitenorientierung (m. J. Schneider).
- 1928, 172, 65. Gleichmäßig gefärbte Kristalle, die sich aus hinreichend unterkühlten Schmelzen bilden (m. F. Laas).
- 1928, 172, 342. Viscositätsisothermen binärer Mischungen (m. M. E. Pillsbury).
- 1928, 172, 407. Bestimmung der Dampfdrucke von Riechstoffen (m. W. Oelsen).
- 1928, 173, 73. Ausscheidung von Mischkristallen aus Lösungen (m. A. Sworykin).
- 1928, 173, 137. Abhängigkeit der Abscheidungsgeschwindigkeit des  $RaF$  von der Natur und dem Zustande des fällenden Metalls (m. C. Wilson).
- 1928, 173, 156. Änderung des galvanischen Potentials der Metalle, Farbänderung und Widerstandsänderung gewisser Gold-Silber-Kupferlegierungen bei der Kaltbearbeitung (m. C. Wilson).

- Tammann, G.**, 1928, 173, 337. Einfluß des Drucks auf die Potentiale der mit Wasserstoff beladenen Elektroden und den Einfluß des Druckes auf die Stromspannungskurven (m. E. Jenckel).
- 1928, 174, 216. Änderung der Temperatur des Volumenminimums von Wasser in Abhängigkeit vom Druck, verglichen mit der von Lösungen in Abhängigkeit von der Konzentration (m. E. Schwarzkopf).
  - 1928, 174, 225. Volumenisobaren des Wassers bis zur Schmelzkurve (m. W. Jellinghaus).
  - 1928, 174, 231. Abhängigkeit des inneren Druckes in Lösungen von der Natur des gelösten Stoffes.
- Tananaeff, Iw.**, 1928, 172, 403. Zusammensetzung des Niederschlags, welcher bei der Einwirkung von gelbem Blutlaugensalz auf Calciumsalze in Anwesenheit von Essigsäure entsteht.
- Tarassenkow, D. N.**, 1928, 174, 91. Gleichgewicht im ternären System  $\text{CrO}_3\text{--SO}_3\text{--H}_2\text{O}$  (m. A. W. Rakowsky).
- Thiel, A.**, 1928, 172, 353. Studien über das Indium (m. H. Luckmann).
- 1928, 173, 169. Beiträge zur systematischen Indikatorenkunde XII. Azosindikatoren (m. O. Peter).
- Thiele, H.**, 1928, 173, 115. Oxysiloxene (m. H. Kautsky).
- Troemer, B.**, 1928, 172, 426. Temperaturkoeffizient der Dialyse (m. H. Brintzinger).
- Tschernjajeff, J.**, 1928, 172, 216. Komplexe Derivate des Osmiumtetroxyds (m. L. Tschugajeff).
- Tschugajeff, L.**, 1928, 172, 216. Komplexe Derivate des Osmiumtetroxydes (m. J. Tschernjajeff).
- 1928, 172, 217. Salzbildende Eigenschaften des Osmiumtetroxydes.
  - 1928, 172, 223. Verteilung des Osmiumtetroxyds zwischen Kohlenstofftetrachlorid, Wasser und Alkali (m. A. J. Lukaschuk).
  - 1928, 172, 227. Geschwindigkeit der Destillation des Osmiumtetroxydes aus wäßrigen Lösungen (m. M. Borodulin).
  - 1928, 172, 229. Katalytische Zersetzung des Wasserstoff-per-oxyds durch Osmiumtetroxyd in Gegenwart von Alkali (m. J. Bikermann).
  - 1928, 172, 231. Umwandlungen in der Reihe der Osmiamsäurederivate (m. F. Butkewitsch).
- Voigt, J.**, 1928, 173, 27. Ungeschützte gleichteilige Silberhydrosole III. (m. J. Heumann).
- Weinland, R.**, 1928, 173, 49. Ferri-Nickel usw. -acetate und ein sehr basisches kristallisiertes Ferriacetat (m. H. Holtmeier).
- Wendehorst, Erwin**, 1928, 173, 268. Molybdänselenide und Selenomolybdate.
- Westerholt, F.**, 1928, 174, 244. Rekristallisation von gegossenem, noch nicht weiter behandeltem Stahl nach Warmverformung (m. W. Heike).
- Wilberg, Egon**, 1928, 173, 199. Valenzchemie des Bors und Konstitution des einfachsten Borwasserstoffs.
- Wilke-Dörfurt, Ernst**, 1928, 172, 344. Das Vorkommen von Jod in Phosphatlagern (m. J. Beck u. G. Plepp).
- Wilson, C.**, 1928, 173, 137. Abhängigkeit der Abscheidungsgeschwindigkeit des  $\text{RaF}$  von der Natur und dem Zustande des fällenden Metalls (m. G. Tammann).
- 1928, 173, 156. Änderung des galvanischen Potentials der Metalle, Farbänderung und Widerstandsänderung gewisser Gold-Silber-Kupferlegierungen bei der Kaltbearbeitung (m. G. Tammann).
- Wolff, P.**, 1928, 174, 161. Bemerkungen zum neuen Massenwirkungsgesetz IV. Zusammenhang zwischen Ausgangsgemisch und Gleichgewichtsmischung (m. R. Lorenz).

## Register der Laboratorien.

- Aachen, Technische Hochschule, Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie, 1928, 173, 233. R. Ruer, J. Kuschmann: Reduktion des durch Wägung in Luft ermittelten Gewichtes pulverförmiger Substanzen auf den leeren Raum.
- — — 1928, 173, 262. R. Ruer, J. Kuschmann: Auffallend große Änderungen der spez. Gewichte von Kupfer und Silber.
- Allahabad (Indien), Allahabad University, Chemical Laboratory, 1928, 173, 125. N. N. Biswas, N. R. Dhar: Chemilumineszenz bei der Oxydation von Farbstoffen durch Ozon.
- — — 1928, 174, 1. K. Mohanlal, N. R. Dhar: Zustand einiger wenig löslicher Hydroxyde in Kalium- und Ammoniumhydroxydlösungen.
- — — 1928, 174, 61. K. C. Sen: Verhinderung der Fällung einiger Metallhydroxyde aus ihren Lösungen durch Zuckerarten.
- — — 1928, 174, 75. K. C. Sen: Einfluß des Lösungsvolumens und der Masse des Adsorbens bei der Adsorption von arseniger Säure durch Metallhydroxyde.
- — — 1928, 174, 82. K. C. Sen: Einfluß des Volumens auf die Adsorption von arseniger Säure durch Eisen- und Aluminiumhydroxyd.
- Baku, Forschungslaboratorium des Volkskommissariats für Arbeit der A. S. S. R., 1928, 174, 290. E. Posner: Quantitative Bestimmung von Kohlenwasserstoffdämpfen in der Luft durch aktive Kohle.
- Berlin, Universität, Mineralogisch-petrographisches Institut, 1928, 174, 318. H. Seifert: Symmetrie der Wachstumskörper des Pentaerythrit.
- Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, 1928, 173, 115. H. Kautsky, H. Thiele: Oxysiloxene.
- Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Institut für Silicatiforschung, 1928, 173, 1. E. Kordes: Bestimmung von Molekulargewichten aus der Lage des Eutektikums.
- Berlin-Dahlem, Staatliches Materialprüfungsamt, Abteilung für anorganische Chemie, 1928, 172, 32. E. Deiss, G. Schikorr: Das Ferrohydroxyd.
- Braunschweig, Technische Hochschule, Chemisches Institut, 1928, 173, 63. F. Krauss, G. Schrader: Cyanverbindungen des Rutheniums.
- — — 1928, 173, 268. E. Wendehorst: Molybdänselenide und Selenomolybdate.
- Breslau, Technische Hochschule, Anorganisch-chemisches Institut, 1928, 172, 417. O. Ruff, J. Fischer, F. Luft: Stickstoff-3-fluorid.
- — — 1928, 173, 14. O. Ruff, B. Hirsch: Plastizität IV. Plastische Massen mit Siliciumdioxid.
- — — 1928, 173, 373. O. Ruff, A. Riebeth: Plastizität V. Plastische Massen mit verschiedenen anorganischen Stoffen und die Möglichkeiten ihrer keramischen Verwertung.
- Breslau, Universität, Chemisches Institut, Anorganische Abteilung, 1928, 172, 321. J. Meyer, W. Aulich: Doppelsalze der Selensäure.
- Breslau, Universität, Chemisches Laboratorium, Physikalisch-chemische Abteilung, 1928, 172, 414. W. Herz: Zusammenhang von Flüssigkeitseigenschaften mit den orthobaren Dichten.
- — — 1928, 173, 358. W. Herz: Schwingungszahl und Molekelanzahl bei organischen Verbindungen.
- — — 1928, 173, 411. W. Herz: Zur Kenntnis gleicher Viscositäten II.
- Brünn, Deutsche Technische Hochschule, Laboratorium für anorganische, physikalische und analytische Chemie, 1928, 174, 179. A. Kurtenacker, A. Czernotzky: Höhere Polythionate.
- Calcutta, University College of science and technology, 1928, 174, 189. P. Rây: Koordination und Atomstruktur.

- Danzig**, Technische Hochschule, Anorganisch-chemisches Institut, Analytische Abteilung, 1928, 173, 164. K. Jellinek, B. Potiechin: Reduktion von Metalloxyden und das Gleichgewicht  $\text{Zn} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{ZnO} + \text{CO}$ .
- Darmstadt**, Technische Hochschule, Chemisch-Technisches und elektrochemisches Institut, 1928, 173, 111. G. Agde, Fr. Schimmel: Existenznachweis des Eisenchlorürhexahydrats.
- Eindhoven (Holland)**, N. V. Philips Gloeilampenfabrieken, Natuurkundig Laboratorium, 1928, 173, 45. E. H. Reerink: Herstellung von reinem Platin.
- Essen**, Fried. Krupp A.-G. Versuchsanstalt, 1928, 174, 193. F. Stäblein, K. Schroeter: Magnetische Sättigung von Eisencarbid.
- Frankfurt (Main)**, Universität, Physik.-Chem. Inst., 1928, 172, 372. R. Lorenz, H. Adler: Dichten von Mischungen aus  $\text{CdCl}_2$  und  $\text{KCl}$  im Schmelzfluß.
- — — 1928, 173, 324. R. Lorenz, H. Adler: Oberflächenspannung einiger geschmolzener Metalle gegen geschmolzene Salze.
- — — 1928, 174, 142. A. Magnus, E. Sauter, H. Kratz: Holzkohle als Adsorptionsmittel für Gase.
- — — 1928, 174, 161. R. Lorenz, P. Wolff: Zusammenhang zwischen Ausgangsgemisch und Gleichgewichtsmischung.
- — — 1928, 174, 171. R. Lorenz, G. Schulz: Molzahlen und Lage des Äquivalenzpunktes.
- Freiberg (Sa.)**, Sächsische Bergakademie, Eisenhütten-Inst., 1928, 174, 193. F. Stäblein, K. Schroeter: Magnetische Sättigung von Eisencarbid.
- Freiberg (Sa.)**, Bergakademie, Metallograph. Inst., 1928, 174, 244. W. Heike, F. Westerholt: Rekristallisation von gegossenem, noch nicht weiter behandeltem Stahl nach Warmverformung.
- Greifswald**, Universität, Chem. Inst., 1928, 172, 121. A. Schleede, A. Hettich: Kristallklasse des Pentaerythrits und das tetraedrische Kohlenstoffatom.
- Göttingen**, Universität, Chem. Lab., Anorg. Abtlg., 1928, 173, 225. G. Jander, H. Faber: Schnell durchführbare, gasvolumetrische Bestimmung des Kaliums.
- Göttingen**, Universität, Inst. f. anorg. Chemie, 1928, 173, 27. J. Voigt, J. Heumann: Ungeschützte gleichteilige Silberhydrosole III.
- Göttingen**, Universität, Inst. f. physik. Chemie, 1928, 172, 43. G. Tammann, J. Schneider: Abhängigkeit der Absorptionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs durch Palladium, Eisen und Nickel.
- — — 1928, 172, 65. G. Tammann, F. Laas: Gleichmäßig gefärbte Kristalle, die sich aus hinreichend tief unterkühlten Schmelzen bilden.
- — — 1928, 172, 243. G. Tammann, M. E. Pillsbury: Viscositätsisothermen binärer Mischungen.
- — — 1928, 172, 407. G. Tammann, W. Oelsen: Bestimmung der Dampfdrucke von Riechstoffen.
- — — 1928, 173, 73. G. Tammann, A. Sworykin: Ausscheidung von Mischkristallen.
- — — 1928, 173, 137. G. Tammann, C. Wilson: Abhängigkeit der Abscheidungs geschwindigkeit des  $\text{RaF}$  von der Natur und dem Zustande des fällenden Metalls.
- — — 1928, 173, 156. G. Tammann, C. Wilson: Änderung des galvanischen Potentials der Metalle usw.
- — — 1928, 173, 337. G. Tammann, E. Jenckel: Einfluß des Druckes auf die Potentiale der mit Wasserstoff beladenen Elektroden und den Einfluß des Druckes auf die Stromspannungskurven.
- — — 1928, 174, 216. G. Tammann, E. Schwarzkopf: Änderung der Temperatur des Volumenminimums unter Druck, verglichen mit der von Lösungen mit der Konzentration.
- — — 1928, 174, 225. G. Tammann, W. Jellinghaus: Volumenisobaren des Wassers bis zur Schmelzkurve.
- — — 1928, 174, 231. G. Tammann: Abhängigkeit des inneren Druckes in Lösungen von der Natur des gelösten Stoffes.

- Hannover, Techn. Hochschule, Anorg.-chem. Lab., 1928, 172, 273. W. Biltz, E. Rahlfs: Aufklärung von Kieselhydraten mittels des Ammoniak-Extraktionsverfahrens.
- — — 1928, 172, 292. W. Biltz, G. A. Lehrer, K. Meisel: Aufklärung von Tonerdehydraten nach dem Ammoniakextraktionsverfahren.
- — — 1928, 172, 385. W. Biltz, C. Fendius: Die Dichten von Chloriden des Urans, Wolframs und Molybdäns.
- — — 1928, 172, 395. E. Birk: Dichtemessungen an Jodchloriden.
- — — 1928, 174, 42. W. Biltz: Raumbeanspruchung von Wasserstoff in Metallhydriden.
- Jena, Carl-Zeiss-Werke, Chem. Lab., 1928, 173, 222. M. Herschkowitsch: Das System: Kupfersulfat-Ammoniumoxalat-Ammoniak.
- Jena, Universität, Chem. Inst., Anorg. Abt., 1928, 172, 1. A. Sieverts, A. Gotta: Eigenschaften einiger Metallwasserstoffe.
- — — 1928, 172, 426. H. Brintzinger, B. Troemer: Temperaturkoeffizient der Dialyse.
- — — 1928, 173, 297. A. Sieverts, E. L. Müller: Persäuren des Urans, Tantals und Niobs.
- — — 1928, 173, 313. A. Sieverts, E. L. Müller: Vanadinverbindungen und siedende Schwefelsäure.
- Jena, Universität, Mineral. u. geol. Inst., 1928, 174, 57. E. Korinth: Beobachtungen an Schwefel und Selen.
- Jerusalem, Hebräische Universität, Inst. f. anorg. Chem., 1928, 172, 196. M. Bobtelsky, D. Kaplan: Entfärbungsgeschwindigkeit von Kaliumpermanganat durch Oxalsäure und ihre Beeinflussung durch Lösungsgenossen.
- Ithaka (New York), Cornell University, Department of chemistry, 1928, 174, 97. L. M. Dennis: Germanium.
- Iwanowo-Wosnessensk (Rußland), Polytechn. Inst., 1928, 174, 47. J. K. Syrkin: Bestimmung der Dipolmomente aus kritischen Größen.
- Karlsruhe, Techn. Hochschule, Chem. Inst., 1928, 173, 199. E. Wiberg: Valenzchemie des Bors und Konstitution des einfachsten Borwasserstoffs.
- Kiew, Polytechn. Inst., Lab. f. analyt. Chem., 1928, 172, 403. J. Tananaeff: Zusammensetzung des Niederschlages aus Calciumsalzen und Ferrocyankalium.
- Kopenhagen, Kgl. tierärztl. u. landwirtschaftl. Hochschule, Chem. Lab., 1928, 172, 147. M. Prytz: Komplexbildung in Stannochlorid- und Stannobromidlösungen.
- — — 1928, 174, 355. M. Prytz: Hydrolysenmessungen an Stannosalzlösungen.
- Kyoto, Universität, Institut für chemische Untersuchung, 1928, 173, 361. J. Sawai und O. Morisawa: Schrumpfung des Glasfadens beim Erhitzen.
- Leipzig, Universität, Physik.-chem. Inst., Chem. Abt., 1928, 174, 321. J. Piater: Amphoterie des Cadmiumhydroxyds.
- Leningrad, Akad. d. Wissensch., Platininst., 1928, 172, 213. E. Fritzmann: Zur Kenntnis des Osmiums. Übersicht der Arbeiten von L. Tschugajeff über Osmium.
- Leningrad, Berginstitut, Chem. Lab., 1928, 173, 273. P. Saldau, J. Schmidt: Verwandlungen der  $\beta$ -Phase im System Kupfer-Zink.
- Leningrad, Inst. f. Radiumforschung, Chem. Abtlg., 1928, 172, 310. W. Chlopin, A. Polessitsky: Frakt. Krist. radioakt. Stoffe III. Verteilung des Radiums zwischen  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und seiner Lösung.
- Leningrad, Polytechnisches Inst., Lab. f. techn. Elektrochemie, 1928, 173, 81. P. P. Fedotieff und N. P. Fedotieff: Elektrolytische Kupferausscheidung aus Kupferchlorürlösung.
- Leningrad, Universität, Anorg.-chem. Inst., 1928, 172, 213. E. Fritzmann: Zur Kenntnis des Osmiums. Übersicht der Arbeiten von L. Tschugajeff über Osmium.
- Lund, Universität, Chem. Inst., Anorg. Abtlg., 1928, 172, 375. E. Larsson: Dissoziationskonstanten einiger Merkaptomonocarbonsäuren.

- Marburg**, Universität, Physik.-chem. Inst., 1928, 172, 353. A. Thiel, H. Luckmann: Studien über das Indium.
- — — 1928, 173, 169: A. Thiel, O. Peter: Beiträge zur systematischen Indikatorenkunde XII. Azo-Indikatoren.
- Moskau**, I. Staatsuniversität, Lab. f. anorg. Chem., 1928, 174, 91. A. W. Rakowsky, D. N. Tarassenkow: Gleichgewicht im ternären System  $\text{CrO}_3\text{--SO}_3\text{--H}_2\text{O}$ .
- München**, Bayer. Akad. d. Wiss., Chem. Lab., Anorg. Abtlg., 1928, 172, 265. W. Prandtl, H. Kögl: Samariumsubhaloide.
- Münster i. W.**, Universität, Chem. Inst., 1928, 172, 234. R. Fricke, H. Humme: Lösungsgleichgewichte von kristallisiertem Zinkhydroxyd mit Natronlauge.
- — — 1928, 173, 287. H. Ley, W. Heidebrink: Lichtabsorption gelöster und fester Salze und Ionenabsorption.
- — — 1928, 173, 395. H. Ley, U. Kirchner: Innere Reibung hochviscöser Stoffe.
- Oslo**, Universität, Chem. Lab., 1928, 174, 24. O. Hassel, G. Böttker Naess: Kubisch kristallisierende Hexammin- und Pentamminaquo-Komplexsalze von  $\text{Co}^{\text{III}}$  und  $\text{Cr}^{\text{III}}$ .
- Oslo**, Universität, Mineralog. Inst., 1928, 172, 167. G. Lunde, M. Johnson: Vorkommen und Nachweis der Platinmetalle in norwegischen Gesteinen II.
- Oviedo (Spanien)**, Universität, Anorg. Lab., 1928, 172, 256. C. del Fresno: Konstitution des Silbersubfluorids.
- Posen**, Universität, Inst. f. landwirtschaftl. Technologie u. Inst. f. Pflanzenphysiologie u. Agrikulturchemie, 1928, 174, 145. A. Krause: Oxydation des Ferrohydroxyds an der Luft.
- Sofia**, Universität, Inst. f. anorg. Chem., 1928, 174, 295: D. Balarew: Neuartige Mischkristalle IX.
- Stuttgart**, Techn. Hochschule, Lab. f. anorg. Chem. u. anorg.-chem. Technologie, 1928, 172, 344. E. Wilke-Dörfurt, J. Beck, G. Plepp: Das Vorkommen von Jod in Phosphatlagern.
- Tokyo (Japan)**, Kaiserl. Universität, Chem. Inst., 1928, 172, 87. T. Onoda: Messung der Minimumüberspannung aus der Stromspannungskurve.
- — — 1928, 172, 109. T. Onoda: Beziehung zwischen der minimalen Überspannung und der Stromdichte.
- Tübingen**, Universität, Physikalisches Institut, 1928, 173, 92. W. Gerlach, und E. Schweitzer: Quantitativer spektralanalytischer Nachweis von Blei im Gold und eine neue Methode zur Emissionsspektralanalyse.
- — — 1928, 173, 104. W. Gerlach, E. Schweitzer: Spektroskopische Methode zum Nachweis der Lagerung von Verunreinigungen in einem Metall.
- Ujpest b. Budapest**, Verein. Glühlampen- und Elektrizitäts-A.-G., Forschungslaboratorium, 1928, 172, 84. E. Brody, Th. Milner: Konstitution des Silbersubfluorides II.
- Wien**, Techn. Hochschule, Inst. f. physik. Chemie, 1928, 174, 257. E. Abel, O. Redlich, J. Adler: Die binären Systeme Cadmium-Antimon und Cadmium-Blei.
- — — 1928, 174, 269. E. Abel, O. Redlich, J. Adler: Ternäres System Blei-Antimon-Cadmium.
- — — 1928, 174, 281. O. Redlich: Ableitung der Phasenregel.
- — — 1928, 174, 285. Nomographische Umrechnung von Gewichtsprozenten in Atomprocente im ternären System.
- Wien**, Universität, Mineralog. Inst., 1928, 174, 342. E. Dittler: Mineralsynthetische Studien an Sapphirin.
- Würzburg**, Universität, Chem. Inst., 1928, 172, 129. W. Jander, K. Rothschild: Gleichgewichte von Sulfiden und Silicaten im Schmelzfluß.
- — — 1928, 174, 11. W. Jander: Reaktionen im festen Zustand bei höheren Temperaturen IV. Reaktionen zwischen basischen und sauren Oxyden.
- Würzburg**, Universität, Lab. f. angew. Chemie, 1928, 173, 49. R. Weinland, H. Holtmeier: Ferri-Nickel- usw. -acetate und ein sehr basisches kristallisiertes Ferriacetat.
- Zürich**, Universität, Gerichtl.-med. Inst., 1928, 174, 31. G. Beck: Thermodynamische Beziehungen zur Konstitution von Verbindungen drei- und mehrwertiger Elemente.

## Sachregister.

## A.

- Absorption** v. Wasserstoff durch Pd, Fe u. Ni in Abhängigkeit v. d. Kristallitenanordnung. G. Tammann, J. Schneider, 172, 43.  
 — s. auch Lichtabsorption.
- Absorptionsspektrum** s. Spektralanalyse.
- Acetanilid.** Gefärbte Kristalle a. unterkühlten Schmelzen. G. Tammann, F. Laas, 172, 65.
- Adsorbens.** Einfl. d. Menge a. d. Adsorption v.  $\text{As}_2\text{O}_3$  durch Metallhydroxyde K. C. Sen, 174, 75.
- Adsorption** v. Arsenigsäure durch Eisen- und Aluminiumhydroxyd. Einfl. d. Vol. K. C. Sen, 174, 82.  
 — v. 2-Arsen-3-oxyd durch Metallhydroxyde. K. C. Sen, 174, 75.  
 — v. Elektrolyten durch heteropolare Kristallsalze. D. Balarew, 174, 295.  
 — v. Gasen a. Pulvern v. Salzen u. Metallen; Einfl. a. d. Vak.-Korr. R. Ruer, J. Kuschmann, 173, 233.  
 — v.  $\text{H}^+$ -ionen a. Silicium-2-oxyd; Einfl. a. d. Plastizität. O. Ruff, B. Hirsch, 173, 14.  
 — v. Kohlen-2-oxyd an Holzkohle. A. Magnus, E. Sauter, H. Kratz, 174, 142.  
 — v. Kohlenwasserstoffen d. Luft an akt. Kohle. E. Posner, 174, 290.
- Adsorptionsverbindung**, polare u. apolare; Bldg. b. Adsorption v. Elektrolyten durch Kristalle. D. Balarew, 174, 295.
- Äthylalkohol.** Binnendruck u. Kompressibilität v. Legg. i. W. G. Tammann, 174, 231.  
 — Gemische m. Wasser; spont. Kristallisation; Bldg. v.  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . G. Tammann, M. E. Pillsbury, 172, 243.  
 — Vol. d. wäss. Lsgg. b. versch. Konz. u. Tempp.; Dichtemax. G. Tammann, E. Schwarzkopf, 174, 216.
- Äthylrot.** Absorptionsspektren, Indikatoreigenschaften. A. Thiel, O. Peter, 173, 169.
- Aktivitätskoeffizient** v. Cadmium u. Blei i. ihren flüss. Lsgg. E. Abel, O. Redlich, J. Adler, 174, 257.
- Aktivitätsprodukt** v. Cadmiumhydroxyd. J. Piater, 174, 321.
- Aluminium.** Einw. a. Germanium-2-oxyd. L. M. Dennis, 174, 97.
- Aluminium-3-hydroxyd.** Adsorption v.  $\text{As}_2\text{O}_3$ ; Einfl. d. Vol. K. C. Sen, 174, 82.  
 — Verh. geg. fl.  $\text{NH}_3$ ; Ammoniakate, Röntgeninterferenzen. W. Biltz, G. A. Lehrer, K. Meisel, 172, 292.  
 — Zähigkeit u. Leitverm. s. Lsgg. i. Alkalihydroxyd u. Ammoniak. K. Mohanlal, N. R. Dhar, 174, 1.
- Aluminium-1-oxyd-1-hydroxyd.** Verh. geg. fl. Ammoniak; Dampfdruck d. Ammoniakate, Röntgeninterferenzen. W. Biltz, G. A. Lehrer, K. Meisel, 172, 292.
- 2-Aluminium-3-oxyd.** Plastizität d. Gemische m. W. u. Zusätzen, Verarbtg. zu Geräten. O. Ruff, A. Riebeth, 173, 373.
- 2-Aluminium-3-oxyd-1-Hydrat (Bauxit).** Verh. geg. fl.  $\text{NH}_3$ ; Dampfdruck d. Ammoniakate, Röntgeninterferenzen. W. Biltz, G. A. Lehrer, K. Meisel, 172, 292.
- 2-Aluminium-3-oxyd-1,5-Hydrat.** Verh. geg. fl.  $\text{NH}_3$ ; Dampfspannung d. Ammoniakate, Abbau. Röntgeninterferenzen. W. Biltz, G. A. Lehrer, K. Meisel, 172, 292.
- 2-Aluminium-3-oxyd-2-Hydrat.** Verh. geg. fl.  $\text{NH}_3$ ; Ammoniakate, Röntgeninterferenzen. W. Biltz, G. A. Lehrer, K. Meisel, 172, 292.
- 2-Aluminium-3-oxyd-3-Hydrat.** Verh. geg. fl.  $\text{NH}_3$ , Ammoniakate, Röntgeninterferenzen. W. Biltz, G. A. Lehrer, K. Meisel, 172, 292.
- 2-Aluminium-3-oxyd-1-Hydrat-2-Ammoniak.** Darst., Dampfdruck, Abbau. W. Biltz, G. A. Lehrer, K. Meisel, 172, 292.

- 2-Aluminium-3-oxyd-1,5-Hydrat-2,5-Ammoniak.** Dampfspannung, Abbau. W. Biltz, G. A. Lehrer, K. Meisel, 172, 292.
- 2-Aluminium-3-oxyd-2-Hydrat-2,5-Ammoniak.** Dampfdruck, Abbau. W. Biltz, G. A. Lehrer, K. Meisel, 172, 292.
- 2-Aluminium-3-oxyd-3-Hydrat-1-Ammoniak.** Dampfdruck, Abbau. W. Biltz, G. A. Lehrer, K. Meisel, 172, 292.
- p-Amido-azobenzol-carbonsäuren.** Absorptionsspektren; Indikatoreigenschaften d. Isomeren. A. Thiel, O. Peter, 173, 169.
- p-Amido-azobenzol-sulfosäure.** Absorptionsspektren, Indikatoreigenschaften. A. Thiel, O. Peter, 173, 169.
- Ammoniak.** Einfl. a. d. Teilchenzahl v. Silberhydrosolen. J. Voigt, J. Heumann, 173, 27.
- Rk. m.  $B_2H_6$ , a. d. Elektronenkonfiguration gedeutet. E. Wiberg, 173, 199.
- Ammoniak, flüssiges.** Einw. a. Aluminiumhydroxyd u. ihre Gele. W. Biltz, G. A. Lehrer, K. Meisel, 172, 292.
- Einw. a. Kieselhydrate verschiedener Herkunft. W. Biltz, E. Rahlfs, 172, 273.
- Ammonium-Hydro-fluorid.** Elektrolyse z. Darst. v.  $NF_3$ . O. Ruff, J. Fischer, F. Luft, 172, 417.
- Ammoniumoxalat.** Einfl. a. d. elektrolyt. Abscheidg. v. Kupfer. M. Herschkowitsch, 173, 222.
- Ammoniumselenomolybdat.** E. Wendehorst, 173, 268.
- Ammoniumvanadat.** Verh. geg. konz. Schwefelsäure. A. Sieverts, E. L. Müller, 173, 313.
- Amphoterie v. Cadmiumhydroxyd.** J. Piater, 174, 321.
- Analyse.** Best. v. Jod i. natürl. Phosphaten. E. Wilke-Dörfurt, J. Beck, G. Plepp, 172, 344.
- Best. v. Kalium, gasvolumetrisch, m. Hilfe v. Kobalt-Kaliumnitrit. G. Jander, H. Faber, 173, 225.
- Best. v. Kationen a. ihrem Einfl. a. d. Entfärbungsgeschw. v.  $KMnO_4$  durch Oxalsäure. M. Bobtelsky, D. Kaplan, 172, 196.
- Best. v. Kohlenwasserstoffen i. d. Luft durch akt. Kohle. E. Posner, 174, 290.
- Best. v. Platin, Palladium, Gold, Silber in kleinsten Mengen u. Trenng. voneinander. G. Lunde, M. Johnston, 172, 167.
- Nachw. v.  $Ca^{++}$  m.  $Fe(CN)_6^{4-}$  i. Ggw. v. Essigsäure. J. Tananaeff, 172, 403.
- Antimon.** Legg., bin., m. Cadmium; Zustandsdiagramm, Kleingef.;  $Cd_3Sb_2$  stab. od. instab.? E. Abel, O. Redlich, J. Adler, 174, 257.
- Legg., tern., m. Blei u. Cadmium; Erstarrungsdiagramm, Kleingef. E. Abel, O. Redlich, J. Adler, 174, 269.
- 2-Antimon-3-sulfat.** Bldgs.-wärme. G. Beck, 174, 31.
- Apparat z. Best. v. Kalium, gasvolumetr.** G. Jander, H. Faber 173, 225.
- z. Best. d. magnet. Sättigung v. 3-Eisen-1-carbid. F. Stäblein, K. Schroeter, 174, 193.
- z. Best. d. Oberflächenspannung v. Metallen gegen Salzschnmelzen. R. Lorenz, H. Adler, 173, 324.
- z. Best. d. Schrumpfung v. Glasfäden. J. Sawai, O. Morisawa, 173, 361.
- z. Best. d. Überspannung v. Wasserstoff a. versch. Metallen. T. Onoda, 172, 87.
- z. Best. d. Überspannung v. Wasserstoff i. Abhängigkeit v. d. Stromdichte. T. Onoda, 172, 109.
- z. Best. d. Zähigkeit v. hochviscosen Stoffen. H. Ley, U. Kirchner, 173, 395.
- Calorimeter. A. Sieverts, A. Gotta, 172, 1.
- z. Darst. v. Germanium-4-äthyl. L. M. Dennis, 174, 97.
- z. Darst. u. Trenng. d. Germaniumhydride. L. M. Dennis, 174, 97.
- z. Darst. v. Stickstoff-3-fluorid. O. Ruff, J. Fischer, F. Luft, 172, 417.
- Pyknometer m. Gasfüllung. E. Birk, 172, 395.
- Argon.** Adsorption a. Metallpulvern. R. Ruer, J. Kuschmann, 173, 233.

- 2-Arsen-3-oxyd.** Adsorption a. Lsgg. durch  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  u.  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ; Einfl. d. Vol. K. C. Sen, 174, 82.  
 — Adsorption durch Metallhydroxyde; Einfl. v. Vol. u. Menge d. Adsorbens. K. C. Sen, 174, 75.  
 — Einfl. a. d. Entfärbungsgeschw. v.  $\text{KMnO}_4$  durch Oxalsäure. M. Bobtelsky, D. Kaplan, 172, 196.  
**Atomprozent.** Berechnung, nomographische, i. tern. Systemen aus Gewichtsprozenten. O. Redlich, 174, 285.  
**Atomraum** v. Chlor i. d. Chloriden v. Mo, W u. U. W. Biltz, C. Fendius, 172, 385.  
 — v. Chlor i. d. Jodchloriden. E. Birk, 172, 395.  
 — v. Wasserstoff i. Metallhydriden. W. Biltz, 174, 42.  
**Atomstruktur.** Bezz. z. Koordination v. Komplexverbb. P. Rây, 174, 189.  
**Auflockerungswärme** s. Wärmetönung d. Auflockerung.  
**Azofarbstoffe** als Indikatoren; Absorptionsspektren d. versch. Formen; Konst., Gesetzmäßigkeiten. A. Thiel, O. Peter, 173, 169.

## B.

- Bariumcarbonat.** Rkk. m.  $\text{WO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$  u.  $\text{SiO}_2$  i. festen Zustand. W. Jander, 174, 11.  
**Barium-2-chlorid-2-Hydrat.** Verteilg. v.  $\text{BaCl}_2$  zw. festem Salz n. Lsg. W. Chlopin, A. Polessitsky, 172, 310.  
**Bariumfluogermanat.** Darst., Zers. L. M. Dennis, 174, 97.  
**Bariumsulfat.** Adsorption v. Elektrolyten; Bldg. d. sog. „Mischkristalle“ m.  $\text{KMnO}_4$ . D. Balarew, 174, 295.  
 — Plastizität d. Gemische m. W. O. Ruff, A. Riebeth, 173, 373.  
**Bauxit, künstlicher.** Verhalten geg. fl.  $\text{NH}_3$ . W. Biltz, G. A. Lehrer, K. Meisel, 172, 292.  
**Benzamid.** Gefärbte Kristalle a. unterkühlten Schmelzen. G. Tammann, F. Laas, 172, 65.  
**Benzoin.** Gefärbte Kristalle a. unterkühlten Schmelzen. G. Tammann, F. Laas, 172, 65.  
**Benzol.** Adsorption aus Luft an akt. Kohle. E. Posner, 174, 290.  
**Benzophenon.** Gefärbte Kristst. a. unterkühlten Lsgg. G. Tammann, F. Laas, 172, 65.  
**Berylliumhydroxyd.** Zähigkeit u. Leitverm. s. Lsgg. i. Alkalihydroxyd u. Ammoniak. K. Mohanlal, N. R. Dhar, 174, 1.  
**Bildungswärme** s. Wärmetönung d. Bldg.  
**Binnendruck.** Abhängigkeit v. d. Konz. d. gelösten Stoffes. G. Tammann, 174, 231.  
 — v. Lsgg.; Abhängigkeit v. d. Natur d. gelösten Stoffes. G. Tammann, 174, 231.  
 — v. Lsgg.; Einfl. a. d. Dichtemax. G. Tammann, E. Schwarzkopf, 174, 216.  
 — d. Lsgg. v. Alkoholen i. W. G. Tammann, 174, 231.  
**Blei.** Änderung d. Pot. durch Kaltbearbeitung. G. Tammann, C. Wilson, 173, 156.  
 — Best. durch Spektralanalyse in Gold-Bleilegg. W. Gerlach, E. Schweitzer, 173, 92.  
 — Gleichgew., het. i. Syst.  $\text{Pb} + \text{CdCl}_2 \rightleftharpoons \text{Cd} + \text{PbCl}_2$ ; Berechnungen. R. Lorenz, P. Wolff, 174, 161.  
 — Legg., bin., m. Cadmium; Erstarrungsdiagramm, Kleingef. E. Abel, O. Redlich, J. Adler, 174, 257.  
 — Legg., tern., m. Antimon u. Cadmium; Erstarrungsdiagramm, Kleingef. E. Abel, O. Redlich, J. Adler, 174, 269.  
 — Nachw. d. Verteilung i. Gold-Bleilegg. durch Emissionsspektralanalyse. W. Gerlach, E. Schweitzer, 173, 104.  
 — Oberflächenspannung s. fl. Gemische m. Cd. R. Lorenz, H. Adler, 173, 324.  
**Bleihydroxyd.** Zähigkeit u. Leitverm. s. Lsgg. i. Alkalihydroxyd u. Ammoniak. K. Mohanlal, N. R. Dhar, 174, 1.

- Bleioxyd.** Rkk. m.  $\text{WO}_3$  u.  $\text{MoO}_3$  i. festem Zustand. W. Jander, 174, 11.
- Blei-meta-silicat.** Gleichgew., het., d. Syst.:  $\text{PbSiO}_3 + \text{Na}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{PbS}$ ,  
 $\text{PbSiO}_3 + \text{FeS} \rightleftharpoons \text{FeSiO}_3 + \text{PbS}$ ,  $\text{PbSiO}_3 + \text{Cu}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{SiO}_3 + \text{PbS}$  u.  
 $\text{PbSiO}_3 + \text{NiS} \rightleftharpoons \text{NiSiO}_3 + \text{PbS}$ . W. Jander, K. Rothschild, 172, 129.
- Bleisulfid.** Gleichgew., het., i. d. Systst.  $\text{PbS} + \text{Na}_2\text{SiO}_3 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{S} + \text{PbSiO}_3$ ,  
 $\text{Pb} + \text{FeSiO}_3 \rightleftharpoons \text{FeS} + \text{PbSiO}_3$  u.  $\text{PbS} + \text{Cu}_2\text{SiO}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{S} + \text{PbSiO}_3$ . W. Jander, K. Rothschild, 172, 129.
- Bor.** Valenzchemie; Deutung s. Verbb. a. d. Elektronenkonfiguration. E. Wiberg, 173, 199.
- Bor, amorph.** Plastizität d. Gemische m. W. O. Ruff, A. Riebeth, 173, 373.
- Hypo-Borate.** Bldg. a.  $\text{B}_2\text{H}_6$ , aus d. Elektronenkonfiguration gedeutet. E. Wiberg, 173, 199.
- Bor-3-hydrid.** Begründung d. Nichtexistenz a. d. Elektronenkonfiguration. E. Wiberg, 173, 199.
- 2-Bor-6-hydrid.** Elektronenkonfiguration; Anwdg. z. Deutung d. Rkk. E. Wiberg, 173, 199.
- Borsäure.** Zähigkeit ihrer Lsgg. K. Mohanlal, N. R. Dhar, 174, 1.
- Borwasserstoff** s. Borhydrid.
- Brechungsvermögen** v. Germanium-2-oxydglas u. Germaniumgläsern. L. M. Dennis, 174, 97.
- v. Stilbenderivaten. H. Ley, U. Kirchner, 173, 395.
- Bromnitrobenzol.** Gefärbte Kristst. a. unterkühlten Schmelzen. G. Tammann, F. Laas, 172, 65.
- Buttersäure.** Dampfdruck, best. nach d. Riechmethode. G. Tammann, W. Oelsen, 172, 407.

## C.

- Cadmium.** Änderung d. Pot. durch Kaltbearbeitung. G. Tammann, C. Wilson, 173, 156.
- Gleichgew., het., i. Syst.  $\text{Cd} + \text{PbCl}_2 \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{CdCl}_2$  u.  $\text{Cd} + \text{Tl}_2\text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{Tl} + \text{CdCl}_2$ ; Berechnungen. R. Lorenz, P. Wolff, 174, 161.
- Legg., bin., m. Antimon od. Blei; Erstarrungsdiagramm, Kleingef. E. Abel, O. Redlich, J. Adler, 174, 257.
- Legg., tern., m. Blei u. Antimon; Erstarrungsdiagramm, Kleingef. E. Abel, O. Redlich, J. Adler, 174, 269.
- Oberflächenspannung d. Schmelze u. d. Cd-Pb-schmelzen gegen Luft u. Salzschnmelzen. R. Lorenz, H. Adler, 173, 324.
- Cadmium-1-Antimon.** Smp., Smpp. d. Legg. m. Cd; Stabilität gegen  $\text{Cd}_3\text{Sb}_2$ . E. Abel, O. Redlich, J. Adler, 174, 257.
- i. Syst. Antimon-Blei-Cadmium. E. Abel, O. Redlich, J. Adler, 174, 269.
- 3-Cadmium-2-Antimon.** Smp., Smpp. d. Lsgg. m. Cd; Stabilität gegen  $\text{CaSb}$ . E. Abel, O. Redlich, J. Adler, 174, 257.
- i. Syst. Antimon-Blei-Cadmium. E. Abel, O. Redlich, J. Adler, 174, 269.
- Cadmiumchlorid.** D. s. fl. Gemische m. KCl. R. Lorenz, H. Adler, 172, 372.
- Oberflächenspannung s. Schmelze u. s. Gemische m. KCl. R. Lorenz, H. Adler, 173, 324.
- Cadmiumhydroxyd.** Lösl. i. W. u. Laugen; Leitverm. d. Lsgg.; Amphoterie. J. Piater, 174, 321.
- Zähigkeit s. Lsgg. i. Alkalihydroxyd u. Ammoniak. K. Mohanlal, N. R. Dhar, 174, 1.
- Cadmiumoxyd.** Lösl. i. W. u. Laugen; Leitverm. d. Lsgg., Amphoterie. J. Piater, 174, 321.
- Calciumcarbonat.** Rkk. m.  $\text{WO}_3$  i. festen Zustand. W. Jander, 174, 11.
- Calciumchlorid.** Adsorption d. Pulvers f. Gase. D. R. Ruer, J. Kuschmann, 173, 233.
- Calcium-2-fluorid.** Plastizität d. Gemische m. W. O. Ruff, A. Riebeth, 173, 373.
- Calciumion.** Fällung m.  $\text{FeK}_4(\text{CN})_6$  i. Ggw. v. Essigsäure; Formel d. Ndschlags. J. Tananaeff, 172, 403.

- Calcium-2-Kalium-2-selenat-2-Hydrat.** Gleichgew., het., m. Lsgg. J. Meyer, W. Aulich, 172, 321.
- Calcium-2-Natrium-2-selenat-2-Hydrat.** Gleichgew., het., m. Lsgg. J. Meyer, W. Aulich, 172, 321.
- Calciumselenat.** Darst., Doppelsalze, Lösl. J. Meyer, W. Aulich, 172, 321.
- Calciumselenat-0,5-Hydrat.** Darst. J. Meyer, W. Aulich, 172, 321.
- Calciumselenat-1,5-Hydrat.** J. Meyer, W. Aulich, 172, 321.
- Calciumselenat-2-Hydrat.** Darst., Lösl. J. Meyer, W. Aulich, 172, 321.
- Calorimeter.** A. Sieverts, A. Gotta, 172, 1.
- Campher.** Dampfdruck, best. nach d. Riechmethode. G. Tammann, W. Oelsen, 172, 407.
- Carbonate v. Ba u. Ca; Rkk. m.  $WO_3$  u.  $MoO_3$  i. festen Zustand.** W. Jander, 174, 11.
- Cer. Verh. geg.  $H_2$ ; Hydridbldg., D.** A. Sieverts, A. Gotta, 172, 1.
- Cerhydrid.** D., Bldgs.-wärme. A. Sieverts, A. Gotta, 172, 1.
- Cer-2-oxyd.** Plastizität d. Gemische m. W. u. Zusätzen. O. Ruff, A. Riebeth, 173, 373.
- Cer-2-sulfat.** D., Bldgs.-wärme. G. Beck, 174, 31.
- Chemiluminescenz b. Oxydation v. Farbstoffen durch Ozon.** N. N. Biswas, N. R. Dhar, 173, 125.
- Chinhydronelektrode.** Pot., galv. unter Druck u. b. Salzzusätzen. G. Tammann, E. Jenckel, 173, 337.
- Chlor. Atomvol. i. d. Chloriden v. Mo, W u. U.** W. Biltz, C. Fendius, 172, 385.
- Per-Chloration.** Ionenbeweglichkeit. M. Prytz, 172, 147.
- Chloride v. Molybdän, Wolfram u. Uran, DD.** W. Biltz, C. Fendius, 172, 385.
- Per-Chlorsäure.** Leitverm., el., Bewegl. d. Anions. M. Prytz, 172, 147.
- Chlorwasserstoffsäure.** Einw. a. d. Plastizität v. Quarz. O. Ruff, B. Hirsch, 173, 14.
- Vol. b. versch. Konzz. u. Tempp., Dichtemax. G. Tammann, E. Schwarzkopf, 174, 216.
- Chrom. Ausfällung v.  $RaF$  auf akt. u. pass. Cr u. s. Legg.** G. Tammann, C. Wilson, 173, 137.
- D., Hydridbldg. A. Sieverts, A. Gotta, 172, 1.
- Elektronenanordnung i. Komplexverbb. P. Rây, 174, 189.
- Chromamine ( $Cr^{III}$ ).** 5-Ammoniak-1-Aquo-Chrom-3-per-chlorat. O. Hassel, G. Bödtker Naess, 174, 24.
- 6-Ammoniak-Chrom-3-per-chlorat. Darst., Krist.-gitter. O. Hassel, G. Bödtker Naess, 174, 24.
- 6-Ammoniak-Chrom-1-chromat-1-jodid. O. Hassel, G. Bödtker Naess, 174, 24.
- Chromhydrid.** D., Bldgs.-wärme. A. Sieverts, A. Gotta, 172, 1.
- Chrom-3-hydroxyd.** Adsorption v.  $As_2O_3$ ; Einfl. d. Menge d. Adsorbens. K. C. Sen, 174, 75.
- Peptisation durch Glycerin. K. C. Sen, 174, 61.
- Zähigkeit u. Leitverm. s. Lsgg. i. Alkalihydroxyd- u. Ammoniak. K. Mohanlal, N. R. Dhar, 174, 1.
- Chromit.** Edelmetallgehalt. G. Lunde, M. Johnston, 172, 167.
- Chrom-3-oxyd.** Löslichkeitsgleichgew. m.  $H_2SO_4$  u.  $H_2O$ ; Verb. m.  $SO_3$ . A. W. Rakowsky, D. N. Tarassenkow, 174, 91.
- 2-Chrom-3-oxyd.** Plastizität d. Gemische m. W. O. Ruff, A. Riebeth, 173, 373.
- Chrom-2-oxy-1-sulfat ( $Cr^{VI}$ ).** A. W. Rakowsky, D. N. Tarassenkow, 174, 91.
- Cyanide v. Ruthenium.** F. Krauss, G. Schrader, 173, 63.

## D.

- Dampfdichte v. Germaniumverbb.** L. M. Dennis, 174, 97.
- v. Stickstoff-3-fluorid. O. Ruff, J. Fischer, F. Luft, 172, 417.
- Dampfdruck d. Aluminiumhydroxyd-Ammoniakate.** W. Biltz, G. A. Lehrer, K. Meisel, 172, 292.

- Dampfdruck** v. Germaniumverbb. L. M. Dennis, 174, 97.  
 — v. Riechstoffen; Best. nach d. Riechmethode. G. Tammann, W. Oelsen, 172, 407.  
 — v. Silicium-2-oxyd-Hydraten u. ihren Ammoniakderivaten. W. Biltz, E. Rahlfs, 172, 273.  
 — v. Stickstoff-3-fluorid. O. Ruff, J. Fischer, F. Luft, 172, 417.  
**Dextrose.** Einfl. a. d. Fällg. v. Metallhydroxyden. K. C. Sen, 174, 61.  
**p-Diäthylamido-azobenzol-carbonsäuren.** Absorptionsspektren, Indikatoreigenschaften. A. Thiel, O. Peter, 173, 169.  
**p-Diäthylamido-azobenzol-sulfosäure.** Absorptionsspektren, Indikatoreigenschaften d. Isomeren. A. Thiel, O. Peter, 173, 169.  
**Dialyse.** Temperaturkoeffizient. H. Brintzinger, B. Troemer, 172, 426.  
**Dichte** v. Cadmium-Kaliumchloridgemischen (flüssig). R. Lorenz, H. Adler, 172, 372.  
 — v. Calciumchlorid, Natriumnitrat, Kupfer, Eisen, Silber als Pulver. R. Ruer, J. Kuschmann, 173, 233.  
 — v. Chloriden d. U, W u. Mo. W. Biltz, C. Fendius, 172, 385.  
 — v. 3-Eisen-1-carbid. F. Stäblein, K. Schroeter, 174, 193.  
 — v. Flüssigkeiten b. gleichen Zähigkeiten. W. Herz, 173, 411.  
 — v. organischen Flüssigkeiten; Bez. z. Verdampfungswärme. W. Herz, 172, 414.  
 — v. Germanium u. s. Verbb. L. M. Dennis, 174, 97.  
 — v. Indium, s. Oxyden u. Sulfiden. A. Thiel, H. Luckmann, 172, 353.  
 — Jod-1-chlorid u. Jod-3-chlorid. E. Birk, 172, 395.  
 — v. Kupfer u. Silber; Änderung b. Behandlg. m. Gasen. R. Ruer, J. Kuschmann, 173, 262.  
 — v. Metallen u. Metallhydriden (Ce, Pr, La, V, Zr, Th, Cr, Ti). A. Sieverts, A. Gotta, 172, 1.  
 — v. Osmium-4-oxyd-lsgg. L. Tschugajeff, A. J. Lukaschuck, 172, 223.  
 — v. Sulfaten usw. drei- u. mehrwertiger Elemente. G. Beck, 174, 31.  
**Dichtemaximum** d. Lsgg. v. Lithiumchlorid u. Äthylalkohol b. versch. Konzz. G. Tammann, E. Schwarzkopf, 174, 216.  
 — v. Wasser; Änderung m. Druck. G. Tammann, W. Jellinghaus, 174, 225.  
 — v. Wasser u. Lsgg.; Abhängigkeit v. Druck. G. Tammann, 174, 231.  
 — v. Wasser b. wechselndem Druck, verglichen m. Dichtemax. v. Lsgg. b. versch. Konzz. G. Tammann, E. Schwarzkopf, 174, 216.  
**Diffusion.** Einfl. a. d. Rkk. zw. festen Stoffen. W. Jander, 174, 11.  
 — v. Wasserstoff u. Palladium, best. a. Potentialänderungen. G. Tammann, E. Jenckel, 173, 337.  
**p-Dimethylamido-azobenzol-carbonsäure.** Absorptionsspektren, Indikatoreigenschaften. A. Thiel, O. Peter, 173, 169.  
**p-Dimethylamido-azobenzol-sulfosäure.** Absorptionsspektren, Indikatoreigenschaften d. Isomeren. A. Thiel, O. Peter, 173, 169.  
**Dinitrobenzol.** Gefärbte Kristst. a. unterkühlten Schmelzen. G. Tammann, F. Laas, 172, 65.  
**Dipole** v. Elementen u. Verbb., ber. a. krit. Daten. J. K. Syrkin, 174, 47.  
**p-Dipropylamido-azobenzol-carbonsäure.** Absorptionsspektren, Indikatoreigenschaften. A. Thiel, O. Peter, 173, 169.  
**Dissoziationsdruck** d. Aluminiumhydroxyd-Ammoniakate. W. Biltz, G. A. Lehrer, K. Meisel, 172, 292.  
 — v. Silicium-2-oxyd-Hydraten u. ihren Ammoniakderivaten. W. Biltz, E. Rahlfs, 172, 273.  
**Dissoziationskonstante** v. Merkaptomonocarbonsäuren. E. Larsson, 172, 375.  
**Druck.** Einfl. a. d. Potentiale v. m. H<sub>2</sub> beladenen Elektroden u. a. d. Stromspannungskurve. G. Tammann, E. Jenckel, 173, 337.  
**Druck, innerer,** v. Lsgg.; Abhängigkeit v. d. Natur d. gelösten Stoffes. G. Tammann, 174, 231.  
 — v. Lsgg.; Einfl. a. d. Dichtemax. G. Tammann, E. Schwarzkopf, 174, 216. s. auch Binnendruck.  
**Druck, kritischer,** s. Kritischer Druck.

## E.

Einwirkungsgrenzen v. Mischkristallen geg. ihre ges. Lsgg. G. Tammann, A. Sworykin, 173, 73.

Eisen. Absorption v. Wasserstoff in Abhängigkeit v. d. Kristallitenanordnung. G. Tammann, J. Schneider, 172, 43.

— Adsorptionsverm. als Pulver f. Gase; D. R. Ruer, J. Kuschmann, 173, 233.

— Ausfällung v.  $\text{RaF}$  i. versch. Zuständen. G. Tammann, C. Wilson, 173, 137.

— Elektronenanordnung i. Komplexverb. P. Rây, 174, 189.

— Legg. m. Kohlenstoff; Rekristallisation v. Stahlguß nach Warmverformung. W. Heike, F. Westerholt, 174, 244.

Eisenacetat ( $\text{Fe}^{\text{III}}$ ). Komplexverb. R. Weinland, H. Holtmeier, 173, 49.

3-Eisen-3-hydroxy-1-oxo-4-acetat-7-Hydrat. R. Weinland, H. Holtmeier, 173, 49.

Eisen-1-Ammonium-2-sulfat ( $\text{Fe}^{\text{III}}$ ). Einfl. a. d. Entfärbungsgeschw. v.  $\text{KMnO}_4$  durch Oxalsäure. M. Bobtelsky, D. Kaplan, 172, 196.

Eisen-2-Ammonium-2-sulfat ( $\text{Fe}^{\text{II}}$ ). Einfl. a. d. Entfärbungsgeschw. v.  $\text{KMnO}_4$  durch Oxalsäure. M. Bobtelsky, D. Kaplan, 172, 196.

3-Eisen-1-Cadmium-3-hydroxy-8-acetat-7-Hydrat. R. Weinland, H. Holtmeier, 173, 49.

Eisen-1-Calcium-2-Kalium-6-cyanid. Bldg. a.  $\text{Ca}^{++}$  u.  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  i. Ggw. v. Essigsäure, Anwdg. z. Nachw. v. Ca. J. Tananaeff, 172, 403.

3-Eisen-1-carbid. Magnet. Sättigung, D. F. Stäblein, K. Schroeter, 174, 193.

Eisen-1-carbonat. Oxydation a. d. Luft. A. Krause, 174, 145.

Eisen-2-chlorid-4-Hydrat. Lösl. G. Agde, Fr. Schimmel, 173, 111.

Eisen-2-chlorid-6-Hydrat. Lösl., Umwandlg. i. 4-Hydrat. G. Agde, Fr. Schimmel, 173, 111.

Eisenferrit. Bldg. b. Oxydation v.  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . A. Krause, 174, 145.

Eisen-2-hydroxyd. Darst., Bldg. v. Kolloidlsgg., Verlauf d. Oxydation. E. Deiss, G. Schikorr, 172, 32.

— Oxydation a. d. Luft; Einfl. d.  $\text{OH}'$ -Ionen. A. Krause, 174, 145.

Eisen-3-hydroxyd. Adsorption v.  $\text{As}_2\text{O}_3$ ; Einfl. d. Vol. K. C. Sen, 174, 82.

— Bldg. b. Oxydation v.  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . E. Deiss, G. Schikorr, 172, 32.

— Peptisation i. Ggw. v. Glycerin. K. C. Sen, 174, 61.

2-Eisen-1-oxo-5-hydroxyd ( $\text{Fe}^{\text{II}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ). Bldg. b. Oxydation v.  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . E. Deiss, G. Schikorr, 172, 32.

3-Eisen-8-hydroxyd ( $\text{Fe}^{\text{II}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ). Bldg. b. Oxydation v.  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . A. Krause, 174, 145.

3-Eisen-2-oxo-4-hydroxyd ( $\text{Fe}^{\text{II}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ). Bldg. b. d. Oxydation v.  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . E. Deiss, G. Schikorr, 172, 32.

Eisen-3-hydroxyd-gel. Bldg. b. Oxydation v.  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ; Verh.; Modifikationen. A. Krause, 174, 145.

Eisen-4-Kalium-6-cyanid. Einwirkg. a. Ca-salze i. Ggw. v. Essigsäure. J. Tananaeff, 172, 403.

3-Eisen-1-Kobalt-3-hydroxy-8-acetat-8-Hydrat. R. Weinland, H. Holtmeier, 173, 49.

9-Eisen-4-Kobalt-9-hydroxy-26-acetat-23-Hydrat. R. Weinland, H. Holtmeier, 173, 49.

6-Eisen-3-Kobalt-hydroxy-3-oxo-17-acetat-12-Pyridin. R. Weinland, H. Holtmeier, 173, 49.

3-Eisen-1-Magnesium-3-hydroxy-8-acetat-10-Hydrat. R. Weinland, H. Holtmeier, 173, 49.

6-Eisen-3-Magnesium-6-hydroxy-18-benzoat-12-Pyridin. R. Weinland, H. Holtmeier, 173, 49.

3-Eisen-1-Nickel-3-hydroxy-8-acetat-6-Hydrat. R. Weinland, H. Holtmeier, 173, 49.

9-Eisen-4-Nickel-9-hydroxy-26-acetat-23-Hydrat. R. Weinland, H. Holtmeier, 173, 49.

6-Eisen-3-Nickel-1-hydroxy-3-oxo-17-acetat-12-Pyridin. R. Weinland, H. Holtmeier, 173, 49.

- 6-Eisen-3-Nickel-6-hydroxy-18-benzoat-12-Pyridin.** R. Weinland, H. Holtmeier, 173, 49.
- 2-Eisen-3-oxyd.** Plastizität d. Gemische m. W. O. Ruff, A. Riebeth, 173, 373.
- Eisensalze.** Pot., galv. ihrer Lsgg. unter Druck. G. Tammann, E. Jenckel, 173, 337.
- Eisen-meta-silicat ( $\text{Fe}^{\text{III}}$ ).** Gleichgew., het., d. Systst.:  $\text{FeSiO}_3 + \text{PbS} \rightleftharpoons \text{PbSiO}_3 + \text{FeS}$ ,  $\text{FeSiO}_3 + \text{Cu}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{SiO}_3 + \text{FeS}$  u.  $\text{FeSiO}_3 + \text{NiS} \rightleftharpoons \text{NiSiO}_3 + \text{FeS}$ . W. Jander, K. Rothschild, 172, 129.
- Eisensulfid.** Gleichgew., het., d. Systst.:  $\text{FeS} + \text{PbSiO}_3 \rightleftharpoons \text{FeSiO}_3 + \text{PbS}$ ,  $\text{FeS} + \text{Cu}_2\text{SiO}_3 \rightleftharpoons \text{FeSiO}_3 + \text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{FeS} + \text{NiSiO}_3 \rightleftharpoons \text{FeSiO}_3 + \text{NiS}$ . W. Jander, K. Rothschild, 172, 129.
- 3-Eisen-1-Zink-3-hydroxy-8-acetat-5-Hydrat.** R. Weinland, H. Holtmeier, 173, 49.
- 9-Eisen-4-Zink-9-hydroxy-26-acetat-18-Hydrat.** R. Weinland, H. Holtmeier, 173, 49.
- Elektrode v. Gold, Kupfer, Na, Hg usw.;** Überspannung b.  $\text{H}_2$ -entwicklung. T. Onoda, 172, 87.
- v. Platin od. Palladium m. Wasserstoffbeladung; Pot. galv. unter Druck. G. Tammann, E. Jenckel, 173, 337.
- Elektrolyse v. Ammonium-Hydro-fluorid z. Darst. v.  $\text{NF}_3$ .** O. Ruff, J. Fischer, F. Luft, 172, 417.
- Einfl. b. d. Koagulation v. Silberhydrosolen. J. Voigt, J. Heumann, 173, 27.
- v. Kupfer-1-chloridlösungen. P. P. Fedotieff, N. P. Fedotieff, 173, 81.
- Strom-Spannungskurve z. Best. d. Überspannung v. Wasserstoff. T. Onoda, 172, 87.
- Strom-Spannungskurve z. Best. d. Überspannung v. Wasserstoff. T. Onoda, 172, 109.
- Elektrolyte.** Adsorption durch Kristallgitter. D. Balarew, 174, 295.
- Einfl. d. Ionen a. d. Binnendruck d. Lsgg. G. Tammann, 174, 231.
- Nicht-Elektrolyte.** Einfl. a. d. Binnendruck d. Lsgg. G. Tammann, 174, 231.
- Elektronenanordnung b. Komplexverb.** P. Rây, 174, 189.
- Elektronenkonfiguration v. 2-Bor-6-hydrid u. anderen Borverb.** E. Wiberg, 173, 199.
- Elemente, chemische.** Dipolmomente. J. K. Syrkin, 174, 47.
- Element, galvanisches.**  $\text{Pd}(\text{H}_2)/2\text{n. H}_2\text{SO}_4/\text{CdSO}_4/\text{Cd}$  u.  $\text{Pt}(\text{H}_2)/0,1\text{n. HCl}/\text{CdCl}_2/\text{Cd}$ ; Pot. unter Druckänderung. G. Tammann, E. Jenckel, 173, 337.
- Emissionsspektralanalyse s. Spektralanalyse.**
- Erden, seltene.** Samarium-sub-halogenide. W. Prandtl, H. Kögl, 172, 265.
- Erstarrungsflächen d. Antimon-Blei-Cadmiumlegg.** E. Abel, O. Redlich, J. Adler, 174, 269.
- Erstarrungslinie d. Cadmium-Antimon- u. Cadmium-Blei-schmelzen.** E. Abel, O. Redlich, J. Adler, 174, 257.
- Essigsäure.** Gemische m. Wasser; spont. Kristallisation. G. Tammann, M. E. Pillsbury, 172, 243.
- Eutektikum v. binären Gemischen; Best. v. Molekelgeww. aus ihrer Lage.** E. Kordes, 173, 1.
- Eutektische Temperatur.** Bez. z. Lage d. Eutektikums. E. Kordes, 173, 1.
- Extinktionskoeffizienten d. Azo-Indikatoren.** A. Thiel, O. Peter, 173, 169.

## F.

- Farbe v. Gold-Kupfer-Silberlegg., Änderung durch Kaltbearbtg.** G. Tammann, C. Wilson, 173, 156.
- v. Silberhydrosolen; Änderung durch Darst. u. Elektrolytzusatz. J. Voigt, J. Heumann, 173, 27.
- Farbstoffe d. Azoverbb.; Indikatoreigenschaften; Absorptionsspektrum.** A. Thiel, O. Peter, 173, 169.
- Farbstoffe, organische.** Oxydation durch Ozon unter Luminescenz. N. N. Biswas, N. R. Dhar, 173, 125.

- Farbstoffe, organische.** Verh. geg. org. Stoffe b. deren Kristallisation aus Schmelzen. G. Tammann, F. Laas, 172, 65.
- Feuerfeste Geräte** a.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MgO}$  usw. O. Ruff, A. Riebeth, 173, 373.
- Ultra-Filtration.** Anwdg. z. Konz. v. Silberhydrosolen. J. Voigt, J. Heumann, 173, 27.
- Formaldehyd.** Red.-mittel z. Darst. v. gleichteiligen ungeschützten Silberhydrosolen. J. Voigt, J. Heumann, 173, 27.
- Formanilid.** Gefärbte Kristst. a. unterkühlten Schmelzen. G. Tammann, F. Laas, 172, 65.

## G.

- Gasanalyse.** Best. v. Kalium m. Hilfe v. Kobalt-Kaliumnitrit. G. Jander, H. Faber, 173, 225.
- Gefrierpunkte** v.  $\text{OsO}_4 \cdot 2\text{KOH}$ -Lsgg. L. Tschugajeff, 172, 217.
- Gefrierpunktserniedrigung, eutektische,** i. bin. Gemischen; Anwdg. z. Molekulargewichtsbest. E. Kordes, 173, 1.
- Gele** v. Aluminiumhydroxyd; Verh. geg. fl.  $\text{NH}_3$ ; Röntgeninterferenzen. W. Biltz, G. A. Lehrer, K. Meisel, 172, 292.
- v. Silicium-4-hydroxyd; Diss.-spanng. W. Biltz, E. Rahlfs, 172, 273.
- Germanium.** Darst., Phys. u. chem. Eigenschaften, Best., Verbb. L. M. Dennis, 174, 97.
- Germanium-4-äthyl.** Darst., phys. u. chem. Eigenschaften. L. M. Dennis, 174, 97.
- Germanium-4-alkylverbindungen.** L. M. Dennis, 174, 97.
- Germanium-4-arylverbindungen.** L. M. Dennis, 174, 97.
- Germanium-2-bromid.** Darst., phys. u. chem. Eigenschaften. L. M. Dennis, 174, 97.
- Germanium-4-bromid.** Darst., phys. u. chem. Eigenschaften. L. M. Dennis, 174, 97.
- Germaniumbromoform.** Darst., phys. u. chem. Eigenschaften. L. M. Dennis, 174, 97.
- Germanium-2-chlorid.** Darst., phys. u. chem. Eigenschaften. L. M. Dennis, 174, 97.
- Germanium-4-chlorid.** Darst., phys. u. chem. Eigenschaften. L. M. Dennis, 174, 97.
- Germaniumchloroform.** Darst., phys. u. chem. Eigenschaften. L. M. Dennis, 174, 97.
- Germanium-2-fluorid.** Darst., Verh. L. M. Dennis, 174, 97.
- Germanium-4-fluorid.** Darst., phys. u. chem. Eigenschaften. L. M. Dennis, 174, 97.
- Germaniumgläser.** Herst., opt. Eigenschaften, Härte, Ausdehnung. L. M. Dennis, 174, 97.
- Germanium-4-hydrid.** Darst., phys. u. chem. Eigenschaften. L. M. Dennis, 174, 97.
- 2-Germanium-6-hydrid.** Darst., phys. u. chem. Eigenschaften. L. M. Dennis, 174, 97.
- 3-Germanium-8-hydrid.** Darst., phys. u. chem. Eigenschaften. L. M. Dennis, 174, 97.
- Germanium-2-jodid.** Darst., phys. u. chem. Eigenschaften. L. M. Dennis, 174, 97.
- Germanium-4-jodid.** Darst., phys. u. chem. Eigenschaften. L. M. Dennis, 174, 97.
- Germanium-4-methyl.** Darst., phys. u. chem. Eigenschaften. L. M. Dennis, 174, 97.
- Germanium-1-oxyd.** Darst., phys. u. chem. Eigenschaften. L. M. Dennis, 174, 97.
- Germanium-2-oxyd.** Darst., phys. u. chem. Eigenschaften. L. M. Dennis, 174, 97.

- Germanium-2-oxyd-glas.** Darst., opt. Eigenschaften; D.; Härte. L. M. Dennis, 174, 97.
- Germanium-1-sulfid.** Darst., Kristallform. L. M. Dennis, 174, 97.
- Germanium-2-sulfid.** L. M. Dennis, 174, 97.
- Germansäure.** Substitutionsprodd. L. M. Dennis, 174, 97.
- Gewicht v. Pulvern;** Red. a. leeren Raum. R. Ruer, J. Kuschmann, 173, 233.
- Glasfaden.** Schrumpfung b. Erhitzen; Analyse d. Ursachen. J. Sawai, O. Morisawa, 173, 361.
- Gleichgewicht, heterogenes,** d. Antimon-Blei-Cadmiumlegierungen; Erstarrungsdiagramm. E. Abel, O. Redlich, J. Adler, 174, 269.
- v. Cadmium m. Antimon od. Blei; Erstarrungsdiagramm. E. Abel, O. Redlich, J. Adler, 174, 257.
- d. Diss. v. Silicium-2-oxyd-Hydraten u. deren Ammoniakderivaten. W. Biltz, E. Rahlfs, 172, 273.
- v. Indiumsulfiden m. ihren Schmelzen. A. Thiel, H. Luckmann, 172, 353.
- zw. Mischkristallen u. ihren Lsgg. G. Tammann, A. Sworykin, 173, 73.
- d. Rk.  $\text{Zn} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{ZnO} + \text{CO}$ . K. Jellinek, B. Potiechin, 173, 164.
- v. Selenaten u. Doppelselenaten m. ihren Lsgg. J. Meyer, W. Aulich, 172, 321.
- zw. Sulfiden u. Silicaten d. Metalle i. Schmelzfluß. W. Jander, K. Rothschild, 172, 129.
- i. Syst.  $\text{CrO}_3\text{--SO}_3\text{--H}_2\text{O}$ . A. W. Rakowsky, D. N. Tarassenkow, 174, 91.
- i. Syst.:  $\text{M}_1 + \text{M}_2\text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{M}_1\text{Cl}_2 + \text{M}_2$ . Berechnung d. Gleichgewichtsmischung. R. Lorenz, P. Woff, 174, 161.
- i. Syst.  $\text{M}_1^{\text{II}} + \text{M}_2^{\text{II}}\text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{M}_1^{\text{II}}\text{Cl}_2 + \text{M}_2^{\text{II}}$ . R. Lorenz, G. Schulz, 174, 171.
- d. Umwandlg. d.  $\beta$ -Phase i. Cu-Zn-legg. P. Saldau, J. Schmidt, 173, 273.
- Gleichgewicht, homogenes,** d. Hydrolyse i. Zinn-2-chlorid u. -2-bromid-lsgg. M. Prytz, 174, 355.
- i. Zinn-2-chlorid- u. -2-bromidlsgg. i. Ggw. v. Halogenionen; Komplexbldg. M. Prytz, 172, 147.
- Glycerin.** Einfl. a. d. Peptisation v.  $\text{Cr(OH)}_3$ . K. C. Sen, 174, 61.
- Zähigkeit. H. Ley, U. Kirchner, 173, 395.
- Gold.** Ausfällung v.  $\text{RaF}$  i. versch. Zuständen. G. Tammann, C. Wilson, 173, 137.
- Best. kleinster Mengen u. Trenng. v. Pt, Pd u. Ag; Gehalt i. norweg. Gesteinen. G. Lunde, M. Johnson, 172, 167.
- Leg. m. Blei; spektralanalyt. Best. v. Pb. W. Gerlach, E. Schweitzer, 173, 92.
- Legg., tern., m. Ag u. Cu; Farbe u. Leitverm. i. harten u. weichen Zustand. G. Tammann, C. Wilson, 173, 156.
- Nachw. d. Verteilung eines geringen Bleigehaltes durch Spektralanalyse. W. Gerlach, E. Schweitzer, 173, 104.
- Goldelektrode.** Überspannung b. d.  $\text{H}_2$ -entwicklung. T. Onoda, 172, 87.
- Überspannung b. d.  $\text{H}_2$ -entwicklung u. Abhäng. v. d. Stromdichte. T. Onoda, 172, 109.

## H.

- Helianthin.** Absorptionsspektra; Indikatoreigenschaften d. Isomeren. A. Thiel, O. Peter, 173, 169.
- Heulandit.** Zers. m. SS.; Natur d. daraus entstehenden Kieselsäure. W. Biltz, E. Rahlfs, 172, 273.
- Hexamethylenetetramin.** Verb. m.  $\text{OsO}_4$ . L. Tschugajeff, J. Tschernjajeff, 172, 216.
- Hexan.** Adsorption aus Luft an akt. Kohle. E. Posner, 174, 290.
- Holzkohle** s. Kohlenstoff (Holzkohle).
- Hydrazinhydrat.** Red.-mittel f. Darst. v. gleichteiligen ungeschützten Silberhydrosolen. J. Voigt, J. Heumann, 173, 27.
- Hydrazinsulfat.** Red.-mittel f. Darst. v. gleichteiligen ungeschützten Silberhydrosolen. J. Voigt, J. Heumann, 173, 27.
- Hydride** v. Metallen (Ce, Pr, La, V, Ti, Zr, Th, Cr), D., Bldgs.-wärme. A. Sieverts, A. Gotta, 172, 1.

- Hydride** v. Metallen; Raumbeanspruchung d. Wasserstoffs. W. Biltz, 174, 42.
- Hydrogel** v. Aluminiumoxyd; Verh. geg. fl.  $\text{NH}_3$ ; Röntgeninterferenzen. W. Biltz, G. A. Lehrer, K. Meisel, 172, 292.
- v. Eisen-3-hydroxyd; Bldg. a.  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ; Verh.; Modifikationen. A. Krause, 174, 145.
- v. Silicium-2-oxyd; Verh. geg. fl. Ammoniak; Diss.-spanng. W. Biltz, E. Rahlfs, 172, 273.
- Hydrolyse** v. Zinn-2-chlorid u. -2-bromid. M. Prytz, 174, 355.
- Hydrosol** v. Eisen-2-hydroxyd. E. Deiss, G. Schikorr, 172, 32.
- v. Silber; Abhäng. d. Teilchenzahl u. Farbe v. Red.-mittel u. Alkalizusatz; Koagulation durch Elektrolyte. J. Voigt, J. Heumann, 173, 27.
- Hydroxyde** v. Al, Be, Zn, Cr, Sn, Pb; Zustand i. Alkalilsg.; Zähigkeit u. Leitverm. K. Mohanlal, N. R. Dhar, 174, 1.
- v. Zr,  $\text{UO}_2$ , Y, La, Cr, Fe; Verhinderung ihrer Fällung durch Zuckerarten. K. C. Sen, 174, 61.

## I. J.

- Indikatoren** a. Azofarbstoffen; Absorptionsspektren d. versch. Formen. A. Thiel, O. Peter, 173, 169.
- Indium**. Verbb.; Best. als Oxyd od. Sulfid, D., A. Thiel, H. Luckmann, 172, 353.
- Indium-3-hydroxyd**. Darst., Verh. b. Erhitzen. A. Thiel, H. Luckmann, 172, 353.
- Indium-1-oxyd**. Darst. aus  $\text{In}_2\text{O}_3$ . A. Thiel, H. Luckmann, 172, 353.
- 2-Indium-1-oxyd**. Darst., D. A. Thiel, H. Luckmann, 172, 353.
- 2-Indium-3-oxyd**. Darst., D., Verh. b. Erhitzen u. Red. A. Thiel, H. Luckmann, 172, 353.
- Indium-1-sulfid**. A. Thiel, H. Luckmann, 172, 353.
- 2-Indium-1-sulfid**. Darst., D., Smp. A. Thiel, H. Luckmann, 172, 353.
- 2-Indium-3-sulfid**. Darst., D., Smp. A. Thiel, H. Luckmann, 172, 353.
- Induktion** d. Rk. zw.  $\text{KMnO}_4$  u. Oxalsäure durch Salze. M. Bobtelsky, D. Kaplan, 172, 196.
- Jod**. Vorkommen i. natürl. Phosphaten. E. Wilke-Dörfurt, J. Beck, G. Plepp, 172, 344.
- Jodapatit**. Veress. z. Darst. E. Wilke-Dörfurt, J. Beck, G. Plepp, 172, 344.
- Jod-1-chlorid**. D. d. beiden Formen u. d. Flüssigkeit. E. Birk, 172, 395.
- Jod-3-chlorid**. D. E. Birk, 172, 395.
- Ionenbeweglichkeit** d. *Per*-Chlorations. M. Prytz, 172, 147.
- Isobaren** d. Volumens v. Wasser. G. Tammann, W. Jellinghaus, 174, 225.
- Isomerie** v. Azofarbstoffen; Einfl. a. ihre Indikatoreigenschaften. A. Thiel, O. Peter, 173, 169.

## K.

- Kalium**. Best., gasvolumetrisch, m. Hilfe v. Kobalt-Kaliumnitrit. G. Jander, H. Faber, 173, 225.
- Kaliumbromid**. Einfl. a. d. Entfärbungsgeschw. v.  $\text{KMnO}_4$  durch Oxalsäure. M. Bobtelsky, D. Kaplan, 172, 196.
- Kaliumchlorid**, D. s. fl. Gemische m. Cadmiumchlorid. R. Lorenz, H. Adler, 172, 372.
- Kaliumjodid**. Einfl. a. d. Entfärbungsgeschw. v.  $\text{KMnO}_4$  durch Oxalsäure. M. Bobtelsky, D. Kaplan, 172, 196.
- Kalium-per-manganat**. Aufnahme durch Bariumsulfat; Natur d. sog. Mischkristalle  $\text{BaSO}_4/\text{KMnO}_4$ . D. Balarew, 174, 295.
- Entfärbungsgeschwindigkeit durch Oxalsäure i. Ggw. von Salzen. M. Bobtelsky, D. Kaplan, 172, 196.
- 3-Kalium-1-per-niobat**,  $\text{K}_3\text{N}_6\text{O}_8$ . aq. Darst., Überführung i. *Per*-Niobsäure. A. Sieverts, E. L. Müller, 173, 297.
- Kaliumosmiamat**. Umwandlungen. L. Tschugajeff, F. Butkewitsch, 172, 231.
- Kaliumselenat**. Darst., Lösl., Doppelsalze m. Ca- u. Mg-selenat u. deren Gleichgew. J. Meyer, W. Aulich, 172, 321.
- Kaliumselenomolybdat**. E. Wendehorst, 173, 268.

**3-Kalium-1-per-tantalat**  $K_3TaO_8 \cdot 0,5 H_2O$ . Darst., Umwandlg. i. *Per*. Tantalsäure. A. Sieverts, E. L. Müller, 173, 297.

**Kalorimeter** s. Calorimeter.

**Kaltbearbeitung.** Einfl. auf d. Absorption v.  $H_2$  durch Pd, Fe u. Ni. G. Tammann, J. Schneider, 172, 43.

— Einfl. a. d. Potential v. Metallen u. d. Farbe u. Widerstand v. Legg. G. Tammann, C. Wilson, 173, 156.

— v. Metallen; Einfl. a. d. Fällungsvermögen f. RaF. G. Tammann, C. Wilson, 173, 137.

**Katalyse** v. Wasserstoff-*per*-oxyd durch  $OsO_4$  i. Ggw. v. NaOH. L. Tschugajeff, J. Bikermann, 172, 229.

**Kationen.** Einfl. a. d. Entfärbungsgeschwindigkeit v.  $KMnO_4$  durch Oxalsäure; Anwdg. z. quant. Best. M. Bobtelsky, D. Kaplan, 172, 196.

— Lichtabsorption. H. Ley, W. Heidebrink, 173, 287.

**Kathoden** v. Palladium, Eisen u. Nickel; Absorption v. Wasserstoff. G. Tammann, J. Schneider, 172, 43.

**Kieselhydrogele** s. Silicium-4-hydroxydgele.

**Di-Kieselsäure**  $= H_2Si_2O_5$ ; Darst. a. Natrium-2-silicat; Verh. geg.  $NH_3$ ; therm. Abbau. W. Biltz, E. Rahlfs, 172, 273.

**Meta-Kieselsäure.** Darst. a. Natrium-meta-silicat; Additionsprod. m.  $NH_3$  u. deren therm. Abbau. W. Biltz, E. Rahlfs, 172, 273.

**Ortho-Kieselsäure.** Verss. z. Darst. W. Biltz, E. Rahlfs, 172, 273.

**Kleingefüge** v. Antimon-Blei-Cadmiumlegg. E. Abel, O. Redlich, J. Adler, 174, 269.

— d. Cadmium-Antimon- u. Cadmium-Blei-legg. E. Abel, O. Redlich, J. Adler, 174, 257.

— v. Kupfer-Zinklegg. P. Saldau, J. Schmidt, 173, 273.

— v. Stahlguß nach Warmverformung. W. Heike, F. Westerhold, 174, 244.

**Koagulation** v. Silberhydrosolen durch Elektrolyte; Farbfolgen. J. Voigt, J. Heumann, 173, 27.

**Kobalt.** Elektronenanordnung i. Komplexverbb. P. Rây, 174, 189.

**Kobaltamine ( $Co^{III}$ ).** 5-Ammoniak-1-Aquo-Kobalt-3-*per*-chlorat. O. Hassel, G. Bödtker Naess, 174, 24.

— 5-Ammoniak-1-Aquo-Kobalt-1-sulfat-1-bromid. Darst., Krist.-gitter. O. Hassel, G. Bödtker Naess, 174, 24.

— 5-Ammoniak-1-Aquo-Kobalt-1-sulfat-1-jodid. Darst., Krist.-gitter. O. Hassel, G. Bödtker Naess, 174, 24.

— 6-Ammoniak-Kobalt-3-*per*-chlorat. Darst., Krist.-gitter. O. Hassel, G. Bödtker Naess, 174, 24.

— 6-Ammoniak-Kobalt-1-chromat-1-bromid-3-Hydrat. Darst., Krist.-gitter. O. Hassel, G. Bödtker Naess, 174, 24.

— 2(6-Ammoniak-Kobalt)-3-molybdat-1,5-Hydrat. O. Hassel, G. Bödtker Naess, 174, 24.

— 6-Ammoniak-Kobalt-1-molybdat-1-jodid. O. Hassel, G. Bödtker Naess, 174, 24.

— 6-Ammoniak-Kobalt-1-selenat-1-bromid. Darst., Krist.-gitter. O. Hassel, G. Bödtker Naess, 174, 24.

— 6-Ammoniak-Kobalt-1-selenat-1-jodid. Darst., Krist.-gitter. O. Hassel, G. Bödtker Naess, 174, 24.

— 6-Ammoniak-Kobalt-1-sulfat-1-bromid. Darst., Krist.-gitter. O. Hassel, G. Bödtker Naess, 174, 24.

— 6-Ammoniak-Kobalt-1-sulfat-1-jodid. Darst., Kristallgitter. O. Hassel, G. Bödtker Naess, 174, 24.

**Kohle, aktive.** Anwdg. z. Best. d. Kohlenwasserstoffe d. Luft. E. Posner, 174, 290.

— s. auch Kohlenstoff.

**Kohlen-1-oxyd.** Gleichgew., het., d. Rk.:  $ZnO + CO \rightleftharpoons Zn + CO_2$ . K. Jellinek, B. Potiechin, 173, 164.

- Kohlen-2-oxyd.** Adsorption an Holzkohle. A. Magnus, E. Sauter, H. Kratz, 174, 142.  
— Gleichgew., het., d. Rk.  $\text{Zn} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{ZnO} + \text{CO}_2$ . K. Jellinek, B. Potiechin, 173, 164.
- Kohlenstoff.** Einw. a. Germanium-2-oxyd. L. M. Dennis, 174, 97.  
— Plastizität d. Gemische m. W. O. Ruff, A. Riebeth, 173, 373.
- Kohlenstoff (Holzkohle).** Adsorptionsmittel für  $\text{CO}_2$ . A. Magnus, E. Sauter, H. Kratz, 174, 142.
- Kohlenstoffatom, asymmetrisches.** Konfiguration d. Valenzen v. Pentaerythrit. A. Schleede, A. Hettich, 172, 121.
- Kohlenstoffatom, tetraedrisches, v. Pentaerythrit.** A. Schleede, A. Hettich, 172, 121.
- Kohlenwasserstoffe.** Best. durch Adsorption an akt. Kohle in der Luft. E. Posner, 174, 290.
- Kolloidlösung v. Eisen-2-hydroxyd.** E. Deiss, G. Schikorr, 172, 32.  
— v. Metallhydroxyden i. Alkalilsg. u. Ammoniak. K. Mohanlal, N. R. Dhar, 174, 1.  
— v. Silber ohne Schutzkolloid; Abhäng. d. Teilchenzahl u. Farbe v. Red.-mittel u. Alkalizusatz; Koagulation durch Elektrolyte. J. Voigt, J. Heumann, 173, 27.
- Komplexbildung i. Zinn-2-chlorid u. -2-bromidlsg. i. Ggw. v. Halogeniden.** M. Prytz, 172, 147.
- Komplexbildung d.  $\text{SnCl}_2$ - u.  $\text{SnBr}_2$ -Komplexe i. Halogenidlsgg.** M. Prytz, 172, 147.
- Komplexverbindungen v. Eisenacetat.** R. Weinland, H. Holtmeier, 173, 49.  
— Elektronenverteilung. P. Rây, 174, 189.
- Kompressibilität v. Äthylalkohol-W.-gemischen; Bez. z. Binnendruck.** G. Tammann, 174, 231.
- Konstitution v. Azo-Indikatoren.** A. Thiel, O. Peter, 173, 169.  
— v. 2-Bor-6-hydrid u. anderen Borverbb. E. Wiberg, 173, 199.  
— v. Eisenacetatkomplexverbb. R. Weinland, H. Holtmeier, 173, 49.  
— d. Samarium-sub-halogenide. W. Prandtl, H. Kögl, 172, 265.  
— v. 2-Silber-1-fluorid. E. Brody, Th. Milner, 172, 84.  
— v. 2-Silber-1-fluorid. C. del Fresno, 172, 256.  
— Bez. z. Atomstruktur. P. Rây, 174, 189.
- Kovalente Bindung b. Borverbb.** E. Wiberg, 173, 199.
- Kristalle, gefärbte.** Bldg. a. unterkühlten Schmelzen. G. Tammann, F. Laas, 172, 65.
- Kristalle, heteropolare.** Adsorption v. Elektrolyten. D. Balarew, 174, 295.
- Kristallform v. Germaniumverbindungen.** L. M. Dennis, 174, 97.  
— v. Pentaerythrit; Symmetrie d. Wachstumskörper. H. Seifert, 174, 318.  
— v. Schwefel u. Selen. E. Korinth, 174, 57.
- Kristallgitter v. Kobalt- u. Chromamminen.** O. Hassel, G. Bödtker Naess, 174, 24.  
— v. Palladium, Eisen u. Nickel; Bezz. z. Absorption v. Wasserstoff durch die Metalle. G. Tammann, J. Schneider, 172, 43.  
— v. 2-Silber-1-fluorid; Betrachtungen über verschiedene Formen. C. del Fresno, 172, 256.
- Kristallisation, fraktionierte, v. radioaktiven Stoffen; Vertlg. v.  $\text{RaCl}_2$  zw.  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  u. Lsg.** W. Chlopin, A. Polessitsky, 172, 310.
- Kristallisation, spontane, v. Wasser-Alkoholgemischen m. Zähigkeitsmax.** G. Tammann, M. E. Pillsbury, 172, 243.
- Kristallisationsgeschwindigkeit.** Einfl. a. d. Bldg. v. gleichmäßig gefärbten Kristst. a. unterkühlten Schmelzen. G. Tammann, F. Laas, 172, 65.
- Kristallitenanordnung v. Palladium, Eisen u. Nickel; Einfl. a. d. Absorption v. Wasserstoff.** G. Tammann, J. Schneider, 172, 43.
- Kristallklasse v. Pentaerythrit, best. a. d. Piezoelektrizität.** A. Schleede, A. Hettich, 172, 121.
- Kristalloptik v. Germaniumverbindungen.** L. M. Dennis, 174, 97.
- Kritische Daten.** Anwdg. z. Ber. v. Dipolmomenten. J. K. Syrkin, 174, 47.

- Kupfer.** Abscheidg., elektrolyt., a. Oxalatlsgg. M. Herschkowitsch, 177, 222.  
 — Adsorption durch  $\text{MnO}_2$ . K. C. Sen, 174, 82.  
 — Adsorptionsverm. als Pulver f. Gase; D. R. Ruer, J. Kuschmann, 173, 233.  
 — Ausfällung v.  $\text{RaF}$  i. versch. Zuständen. G. Tammann, C. Wilson, 173, 137.  
 — Dichteänderung b. Behandlung m. Gasen. R. Ruer, J. Kuschmann, 173, 262.  
 — Elektrolyse s. Chlorürlösungen. P. P. Fedotieff, N. P. Fedotieff, 173, 81.  
 — Legg., bin., m. Zink; Umwandlung, d.  $\beta$ -Phase; Zustandsdiagramm. P. Saldau, J. Schmidt, 173, 273.  
 — Legg., tern., m. Ag u. Au; Farbe u. Leitverm. i. harten u. weichen Zustand. G. Tammann, C. Wilson, 173, 156.  
 — Plastizität d. Gemische m. W. O. Ruff, A. Riebeth, 173, 373.  
 — Pot.-änderung durch Kaltbearbeitung. G. Tammann, C. Wilson, 173, 156.  
**Kupfer-2-per-chlorat.** Lichtabsorption d. Lsgg. i. Ultraviolett. H. Ley, W. Heidebrink, 173, 287.  
**Kupfer-1-chlorid.** Elektrolyse s. Lsgg. z. Kupfergewinnung. P. P. Fedotieff, N. P. Fedotieff, 173, 81.  
**Kupferelektrode.** Überspannung b. d.  $\text{H}_2$ -entwicklung. T. Onoda, 172, 87.  
**Kupferhydroxyd.** Zähigkeit s. Lsgg. i. Alkalihydroxyd u. Ammoniak. K. Mohanlal, N. R. Dhar, 174, 1.  
**Kupfer-1-oxalat-1-Ammoniak.** M. Herschkowitsch, 173, 222.  
**Kupfer-1-oxalat-2-Ammoniak.** M. Herschkowitsch, 173, 222.  
**Kupfer-1-oxalat-2-Ammoniak-2-Hydrat.** M. Herschkowitsch, 173, 222.  
**2-Kupfer-1-meta-silicat ( $\text{Cu}^1$ ).** Gleichgew., het., d. Systst.:  $\text{Cu}_2\text{SiO}_3 + \text{FeS} \rightleftharpoons \text{FeSiO}_3 + \text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{Cu}_2\text{SiO}_3 + \text{PbS} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{S} + \text{PbSiO}_3$  u.  $\text{Cu}_2\text{SiO}_3 + \text{NiS} \rightleftharpoons \text{NiSiO}_3 + \text{Cu}_2\text{S}$ . W. Jander, K. Rothschild, 172, 129.  
**Kupfersulfat.** Lichtabsorption. H. Ley, W. Heidebrink, 173, 287.  
**Kupfersulfat-5-Hydrat.** Lichtabsorption d. festen Salzes u. s. Lsgg. i. Ultraviolett. H. Ley, W. Heidebrink, 173, 287.  
**2-Kupfer-1-sulfid.** Gleichgew., het., d. Systst.:  $\text{Cu}_2\text{S} + \text{FeSiO}_3 \rightleftharpoons \text{FeS} + \text{Cu}_2\text{SiO}_3$ ;  $\text{Cu}_2\text{S} + \text{PbSiO}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{SiO}_3 + \text{PbS}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S} + \text{NiSiO}_3 \rightleftharpoons \text{NiS} + \text{Cu}_2\text{SiO}_3$ . W. Jander, K. Rothschild, 172, 129.

## L.

- Lävulose.** Einfl. a. d. Fällg. v. Metallhydroxyden. K. C. Sen, 174, 61.  
**Lanthan.** D., Verh. geg.  $\text{H}_2$ ; Hydridbldg. A. Sieverts, A. Gotta, 172, 1.  
**Lanthan-3-fluorid.** D., Bldgs.-wärme. G. Beck, 174, 31.  
**Lanthanhydroxyd.** Fällg. u. Peptisation i. Ggw. v. Zuckerarten. K. C. Sen, 174, 61.  
**2-Lanthan-3-oxyd.** Bldgs.-wärme. G. Beck, 174, 31.  
**Legierungen.** Nachweis v. Korngrenzschichten durch Emissionsspektralanalyse. W. Gerlach, E. Schweitzer, 173, 104.  
**Legierung, binäre, v. Blei u. Gold;** Best. d. Pb durch Spektralanalyse. W. Gerlach, E. Schweitzer, 173, 92.  
 — v. Blei u. Gold; Nachw. d. Verteilung d. Bleis durch Emissionsspektralanalyse. W. Gerlach, E. Schweitzer, 173, 104.  
 — v. Cadmium m. Antimon od. Blei; Erstarrungsdiagramm, Kleingef. E. Abel, O. Redlich, J. Adler, 174, 257.  
 — v. Eisen m. Kohlenstoff; Rekristallisation v. Stahlguß nach Warmverformung. W. Heike, F. Westerholt, 174, 244.  
 — v. Gold m. Silber od. Kupfer; Ausfällung v.  $\text{RaF}$  auf ihnen. G. Tammann, C. Wilson, 173, 137.  
 — v. Kupfer u. Zink; Umwandlung d.  $\beta$ -Phase; Zustandsdiagramm. P. Saldau, J. Schmidt, 173, 273.  
**Legierungen, ternäre, v. Antimon-Blei-Cadmium;** Erstarrungsdiagramm, Kleingef. E. Abel, O. Redlich, J. Adler, 174, 269.  
 — Berechnung, nomographische, v. Atomproz. a. Gewichtsproz. O. Redlich, 174, 285.

- Legierungen, ternäre**, v. Gold, Kupfer u. Silber; Farbe u. Leitverm., el., i. harten u. weichen Zustand. G. Tammann, C. Wilson, 173, 156.
- Leitvermögen, elektrisches**, v. Cadmiumhydroxydlösungen i. W. u. Laugen. J. Piater, 174, 321.
- v. *Per*-Chlorsäure-, Natrium-*per*-chlorat- u. Zinn-2-*per*-chlorat-lsgg. M. Prytz, 172, 147.
- v. Germanium. L. M. Dennis, 174, 97.
- v. Metallen; Änderung durch Kaltbearbtg. G. Tammann, C. Wilson, 173, 156.
- v. Metallhydroxyd- i. Alkalilsgg. K. Mohanlal, N. R. Dhar, 174, 1.
- v. Mercaptocarbonsäurelsgg. E. Larsson, 172, 375.
- Lichtabsorption** v. Ionen i. Ultraviolett. H. Ley, W. Heidebrink, 173, 287.
- v. Lösungen u. festen Salzen d. Cu, Ni, Ag i. Ultraviolett. H. Ley, W. Heidebrink, 173, 287.
- Lithiumchlorid**. Vol. d. Lsgg. b. versch. Konz. u. Tempp.; Dichtemax. G. Tammann, E. Schwarzkopf, 174, 216.
- 4-Lithium-1-ortho-silicat**. Darst., Zers. m. SS. W. Biltz, E. Rahlfs, 172, 273.
- Löslichkeit** v. Cadmiumhydroxyd u. -oxyd i. W. u. Laugen. J. Piater, 174, 321.
- v. Chrom-3-oxyd i.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$ -gemischen. A. W. Rakowsky, D. N. Tarassenkow, 174, 91.
- v. Eisen-2-chlorid-Hydraten. G. Agde, Fr. Schimmel, 173, 111.
- v. Germanium u. s. Verbb. L. M. Dennis, 174, 97.
- v. Kupfer-1-chlorid i. HCl- u. NaCl-lsgg. P. P. Fedotieff, N. P. Fedotieff, 173, 81.
- v. Osmium-4-oxyd. L. Tschugajeff, A. J. Lukaschuk, 172, 223.
- v. Selenaten d. Alkali- u. Erdalkalimetalle sowie ihren Doppelsalzen. J. Meyer, W. Aulich, 172, 321.
- v. Zinkhydroxyd (krist.) i. NaOH-lsgg. R. Fricke, H. Humme, 172, 234.
- Löslichkeitsprodukt** v. Zinn-2-hydroxyd. M. Prytz, 174, 355.
- Lösung, feste**, v. Wasserstoff i. Metallen; Bldgs.-wärme, D. A. Sieverts, A. Gotta, 172, 1.
- Luft, atmosphärische**. Adsorption a. Pulvern; Einfl. a. d. Vak.-Korr. R. Ruer, J. Kuschmann, 173, 233.
- Best. ihres Kohlenwasserstoffgehalts durch Adsorption an akt. Kohle. E. Posner, 174, 290.

## M.

- Magnesium**. Lösungswärme. A. Sieverts, A. Gotta, 172, 1.
- Magnesium-alumosilicat (Sapphirin)**. Verh. b. Erhitzen; Verss. z. Synthese. E. Dittler, 174, 342.
- Magnesiumferrit**. Bldg. b. Oxydation v.  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ - $\text{Fe}(\text{OH})_2$ -gemischen. A. Krause, 174, 145.
- Magnesiumhydroxyd**. Einfl. a. d. Oxydation v.  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  an Luft. A. Krause, 174, 145.
- Magnesium-2-Kalium-2-selenat-4-Hydrat**. J. Meyer, W. Aulich, 172, 321.
- Magnesium-2-Kalium-2-selenat-6-Hydrat**. Gleichgew., het., m. Lsgg. J. Meyer, W. Aulich, 172, 321.
- Magnesiumoxyd**. Plastizität d. Gemische m. W. u. Zusätzen. O. Ruff, A. Riebeth, 173, 373.
- Magnesiumselenat**. Darst., Doppelsalze, Lösl. J. Meyer, W. Aulich, 172, 321.
- Magnesiumselenat-1-Hydrat**. Darst., Lösl. J. Meyer, W. Aulich, 172, 321.
- Magnesiumselenat-6-Hydrat**. Darst., Lösl. J. Meyer, W. Aulich, 172, 321.
- Magnesiumselenat-7-Hydrat**. Darst., Lösl. J. Meyer, W. Aulich, 172, 321.
- Magnetische Sättigung** v. 3-Eisen-1-carbid. F. Stäblein, K. Schroeter, 174, 193.
- Magnetismus** v. 3-Eisen-1-carbid. F. Stäblein, K. Schroeter, 174, 193.
- v. Indiumvbdgg. A. Thiel, H. Luckmann, 172, 353.
- Per-Manganat**. Reduktionsgeschwindigkeit durch Oxalsäure i. Ggw. v. Salzen. M. Bobtelsky, D. Kaplan, 172, 196.
- Mangan-2-oxyd**. Adsorption v.  $\text{Cu}^{++}$ . K. C. Sen, 174, 82.

- Mangan-1-sulfat.** Einfl. a. d. Entfärbungsgeschw. v.  $\text{KMnO}_4$  durch Oxalsäure. M. Bobtelsky, D. Kaplan, 172, 196.
- 2-Mangan-3-sulfat.** D., Bldgs.-wärme. G. Beck, 174, 31.
- Massenwirkungsgesetz.** Anwdg. a. d. 2-Phasen-Gleichgewichte zw. Sulfiden u. Silicaten. W. Jander, K. Rothschild, 172, 129.
- Mekonsäure.** Gefärbte Kristalle. G. Tammann, F. Laas, 172, 65.
- $\alpha$ -Merkaptoisobuttersäure.** Leitverm., Diss.-konst. E. Larsson, 172, 375.
- Merkaptomonocarbonsäuren.** Leitverm., Diss.-konstanten. E. Larsson, 172, 375.
- Metalle.** Abscheidung v. Radium F durch — i. harten u. weichen Zustand. G. Tammann, C. Wilson, 173, 137.
- Potentialänderung durch Kaltbearbeitung. G. Tammann, C. Wilson, 173, 156.
- Metalle, geschmolzene.** Oberflächenspannung gegen Salzschnmelzen. R. Lorenz, H. Adler, 173, 324.
- Metallhydride.** Bldg., D., Bldgs.-wärme. A. Sieverts, A. Gotta, 172, 1.
- Raumbeanspruchung d. Wasserstoffs. W. Biltz, 174, 42.
- Metallhydroxyde.** Adsorption v.  $\text{As}_2\text{O}_3$ . K. C. Sen, 174, 75.
- Adsorption v.  $\text{As}_2\text{O}_3$ . K. C. Sen, 174, 82.
- Verhinderung d. Fällg. durch Zuckerarten. K. C. Sen, 174, 61.
- Metalloxyde.** Reduktion. K. Jellinek, B. Potiechin, 173, 164.
- Metallsilicate.** Gleichgew., het., m. Metallsulfiden i. Schmelzfluß. W. Jander, K. Rothschild, 172, 129.
- Metallsulfide.** Gleichgew., het., m. Metallsilicaten i. Schmelzfluß. W. Jander, K. Rothschild, 172, 129.
- Metallwasserstoffe.** Bldg., Bldgs.-wärme, D. A. Sieverts, A. Gotta, 172, 1.
- Methylalkohol.** Zähigkeitsisothermen d. Gemische m. Wasser u. deren spont. Krist. G. Tammann, M. E. Pillsbury, 172, 243.
- Methylorange.** Absorptionsspektren; Indikatoreigenschaften d. Isomeren. A. Thiel, O. Peter, 173, 169.
- Methylrot.** Absorptionsspektren; Indikatoreigenschaften. A. Thiel, O. Peter, 173, 169.
- Minerale.** Bauxit, Hydrargillit (künstl.); Verh. geg. fl.  $\text{NH}_3$ . W. Biltz, G. A. Lehrer, K. Meisel, 172, 292.
- Heulandit, Zers. durch SS. Natur d. entstehenden Kieselsäure. W. Biltz, E. Rahlfs, 172, 273.
- a. Norwegen; Gehalt an Platinmetallen. G. Lunde, M. Johnson, 172, 167.
- Phosphorite, Jodgehalt. E. Wilke-Dörfurt, J. Beck, G. Plepp, 172, 344.
- Sapphirin; Verh. b. Erhitzen, Verss. z. Synthese. E. Dittler, 174, 342.
- Mineralsynthese v. Sapphirin.** E. Dittler, 174, 342.
- Mischkristalle.** Ausscheidung aus Lösungen; Theorie. G. Tammann, A. Swoykin, 173, 73.
- v. Bariumsulfat m. Kalium-per-manganat. D. Balarew, 174, 295.
- Einfl. a. d. Lage d. eutekt. Punktes. E. Kordes, 173, 1.
- v. Kupfer m. Zink; Umwandlg. d.  $\beta$ -Phase. P. Saldau, J. Schmidt, 173, 273.
- v. org. Stoffen m. Farbstoffen; Bldg. a. unterkühlten Schmelzen. G. Tammann, F. Laas, 172, 65.
- Molekelgewicht.** Best. a. d. Lage d. Eutektikums. E. Kordes, 173, 1.
- v. Salzen; Best. a. Gleichgew. i. Syst.  $\text{M}_1^{\text{II}} + \text{M}_2^{\text{II}}\text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{M}_2^{\text{II}} + \text{M}_1^{\text{II}}\text{Cl}_2$ ? R. Lorenz, G. Schulz, 174, 171.
- Molekelanzahl,** Bezz. z. Schwingungszahl b. org. Verbb. W. Herz, 173, 358.
- Molekularattraktion** gelöster Stoffe z. Lösungsmittel; Abhängigkeit v. d. Natur d. Stoffes. G. Tammann, 174, 231.
- Molybdän.** Pot.-änderung durch Kaltbearbeitung. G. Tammann, C. Wilson, 173, 156.
- Molybdän-2-chlorid.** Darst., D. W. Biltz, C. Fendius, 172, 385.
- Molybdän-3-chlorid.** Darst., D. W. Biltz, C. Fendius, 172, 385.
- Molybdän-5-chlorid.** Darst., D. W. Biltz, C. Fendius, 172, 385.

- Molybdän-3-oxyd. Rkk. m.  $\text{BaCO}_3$  u.  $\text{PbO}$  i. festen Zustand. W. Jander, 174, 11.  
 Molybdän-2-selenid. E. Wendehorst, 173, 268.  
 Molybdän-3-selenid. E. Wendehorst, 173, 268.  
 2-Molybdän-3-selenid. E. Wendehorst, 173, 268.  
 2-Molybdän-5-selenid. E. Wendehorst, 173, 268.  
 Molybdate v. K u. Na; D. G. Beck, 174, 31.  
 Seleno-Molybdate v. K, Na u.  $\text{NH}_4$ . E. Wendehorst, 173, 268.

## N.

- Natriumcarbonat. Einfl. a. d. Teilchenzahl v. Silberhydrosolen. J. Voigt, J. Heumann, 173, 27.  
 Natrium-per-chlorat. Leitverm., el. M. Prytz, 172, 147.  
 Natriumhydroxydlösungen. Lösungsverm. f.  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ; Best. ihres Gehaltes. R. Fricke, H. Humme, 172, 234.  
 Natriumnitrat. Adsorption v. Gasen; D. R. Ruer, J. Kuschmann, 173, 233.  
 Natriumselenat. Darst., Lösl., Doppelsalze m. Ca- u. Mg-selenat. J. Meyer, W. Aulich, 172, 321.  
 Natriumselenat-10-Hydrat. Darst., Lösl. J. Meyer, W. Aulich, 172, 321.  
 Natriumselenomolybdat. E. Wendehorst, 173, 268.  
 Natrium-meta-silicat. Gleichgew., het., i. Syst.:  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{PbS} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{S} + \text{PbSiO}_3$ . W. Jander, K. Rothschild, 172, 129.  
 Natrium-meta-silicat. Zers. durch SS. Naturd. entstehenden Kieselsäure. W. Biltz, E. Rahlfs, 172, 273.  
 2-Natrium-2-silicat. Zers. m. Säuren; Natur d. entstehenden Kieselsäure. W. Biltz, E. Rahlfs, 172, 273.  
 2-Natrium-1-sulfid. Gleichgew., het., d. Syst.:  $\text{Na}_2\text{S} + \text{PbSiO}_3 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{PbS}$ . W. Jander, K. Rothschild, 172, 129.  
 Natrium-6thionat. Bldg. a. Natriumthiosulfat; Umwandlungen. A. Kurtenacker, A. Czernotzky, 174, 179.  
 Natriumthiosulfat. Überführung i. 5Thionat u. 6Thionat. A. Kurtenacker, A. Czernotzky, 174, 179.  
 Natrium-1-Hydro-1-zinkat-4-Hydrat. Darst. R. Fricke, H. Humme, 172, 234.  
 Neutralsalze. Einfl. a. d. Entfärbungsgeschwindigkeit v.  $\text{KMnO}_4$  durch Oxalsäure. M. Bobtelsky, D. Kaplan, 172, 196.  
 Nickel. Absorption v. Wasserstoff in Abhängigkeit v. d. Kristallitenanordnung. G. Tammann, J. Schneider, 172, 43.  
 — Ausfällung v.  $\text{RaF}$  i. versch. Zuständen. G. Tammann, C. Wilson, 173, 137.  
 Nিকেlelektrode. Überspannung b. d.  $\text{H}_2$ -entwicklung. T. Onoda, 172, 87.  
 Nickel-1-meta-silicat. Gleichgew., het., d. Systst.:  $\text{NiSiO}_3 + \text{FeS} \rightleftharpoons \text{FeSiO}_3 + \text{NiS}$ ,  $\text{NiSiO}_3 + \text{Cu}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{SiO}_3 + \text{NiS}$ ,  $\text{NiSiO}_3 + \text{PbS} \rightleftharpoons \text{PbSiO}_3 + \text{NiS}$ . W. Jander, K. Rothschild, 172, 129.  
 Nickelsulfat. Lichtabsorption d. Anhydrides u. Hydrates. H. Ley, W. Heidebrink, 173, 287.  
 Nickelsulfid. Gleichgew., het., d. Systst.:  $\text{NiS} + \text{FeSiO}_3 \rightleftharpoons \text{NiSiO}_3 + \text{FeS}$ ,  $\text{NiS} + \text{Cu}_2\text{SiO}_3 \rightleftharpoons \text{NiSiO}_3 + \text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{NiS} + \text{PbSiO}_3 \rightleftharpoons \text{NiSiO}_3 + \text{PbS}$ . W. Jander, K. Rothschild, 172, 129.  
 Per-Niobsäure,  $\text{HNbO}_4 \cdot \text{aq}$ . Darst. a. K-salz. A. Sieverts, E. L. Müller, 173, 297.

## O.

- Oberflächenspannung v. Cadmium- u. Cd-Pb-schmelzen gegen Luft u. Salzschmelzen. R. Lorenz, H. Adler, 173, 324.  
 — v. Glas. Einfl. a. d. Schrumpfung v. Glasfäden. J. Sawai, O. Morisawa, 173, 361.  
 Oktettregel. Anwdg. a. Borverb. E. Wiberg, 173, 199.  
 Organische Flüssigkeiten. Bezz. v. Verdampfungswärme zu den Dichten. W. Herz, 172, 414.  
 — Zähigkeitsisothermen ihrer binären Gemische. G. Tammann, M. E. Pillsbury, 172, 243.

- Organische Stoffe.** Dipolmomente. J. K. Syrkin, 174, 47.
- Organische Verbindungen.** Schwingungszahl u. Molekelzahl. W. Herz, 173, 358.
- Osmiamsäure.** Umwandlungen ihrer Derivate. L. Tschugajeff, F. Butkewitsch, 172, 231.
- Osmium-1-Cäsium-1-hydroxy-4-oxyd** ( $= \text{OsO}_4 \cdot \text{CsOH}$ ). L. Tschugajeff, 172, 217.
- 2-Osmium-1-Cäsium-1-hydroxy-8-oxyd** ( $= 2\text{OsO}_4 \cdot \text{CsOH}$ ). L. Tschugajeff, 172, 217.
- Osmium-1-Kalium-1-amido-5-chlorid.** L. Tschugajeff, F. Butkewitsch, 172, 231.
- Osmium-2-Kalium-2-hydroxy-4-oxyd** ( $= \text{OsO}_4 \cdot 2\text{KOH}$ ). Darst., Mol.-gew. L. Tschugajeff, 172, 217.
- Osmium-4-oxyd.** Dest. a. Lsgg. L. Tschugajeff, M. Borodulin, 172, 227.
- Katalyt. Wirkg. a.  $\text{H}_2\text{O}_2$  i. Ggw. v.  $\text{NaOH}$ . L. Tschugajeff, J. Bikermann, 172, 229.
- Lösl.; D. d. Lsgg.; Verteilung zw.  $\text{CCl}_4$  u. W. od. Alkalilsgg.; Säurenatur. L. Tschugajeff, A. J. Lukaschuk, 172, 223.
- Salzbdg. m. starken Basen; Säurenatur. L. Tschugajeff, 172, 217.
- 2-Osmium-8-oxyd-1-Hexamethylentetramin.** L. Tschugajeff, J. Tschernjajeff, 172, 216.
- Osmium-1-Rubidium-1-hydroxy-4-oxyd** ( $= \text{OsO}_4 \cdot \text{RbOH}$ ). L. Tschugajeff, 172, 217.
- Oxalsäure.** Rk.-geschw. m.  $\text{KMnO}_4$  i. Ggw. v. Salzen. M. Bobtelsky, D. Kaplan, 172, 196.
- Oxyd, basisches.** Rkk. m. sauren Oxyden i. festem Zustand. W. Jander, 174, 11.
- Oxyd, saures.** Rkk. m. bas. Oxyden u. Carbonaten i. festen Zustand. W. Jander, 174, 11.
- Oxydation v. Eisen-2-hydroxyd.** E. Deiss, G. Schikorr, 172, 32.
- v. Eisen-2-hydroxyd a. d. Luft. A. Krause, 174, 145.
- v. Farbstoffen durch Ozon; Luminescenzerscheinungen. N. N. Biswas, N. R. Dhar, 173, 125.
- Oxydationselektroden.** Pot., galv., unter Druck. G. Tammann, E. Jenckel, 173, 337.
- Ozon.** Oxydationsmittel f. Farbstoffe; Luminescenzerscheinungen. N. N. Biswas, N. R. Dhar, 173, 125.

## P.

- Palladium.** Absorption v. Wasserstoff in Abhängigkeit v. d. Kristallitenanordnung. G. Tammann, J. Schneider, 172, 43.
- Ausfällung v.  $\text{RaF}$ . G. Tammann, C. Wilson, 173, 137.
- Gehalt i. norweg. Gesteinen; Best. kleinster Mengen u. Trenng. v. Pt, Ag, Au. G. Lunde, M. Johnson, 172, 167.
- Palladiumelektrode** m. Wasserstoffbeladung; Pot. b. Druckänderung; zeitl. Änderung. G. Tammann, E. Jenckel 173, 337.
- Pentaerythrit.** Symmetrie der Wachstumskörper. H. Seifert, 174, 318.
- Peptisation v. Metallhydroxyden** durch Zuckerarten. K. C. Sen, 174, 61.
- Peridotit.** Edelmetallgehalt. G. Lunde, M. Johnston, 172, 167.
- Phasenregel.** Ableitung. O. Redlich, 174, 281.
- p-Phenylamido-azobenzol-sulfosäure.** Absorptionsspektren, Indikatoreigenschaften d. Isomeren. A. Thiel, O. Peter, 173, 169.
- Phosphatlager.** Jodgehalt. E. Wilke-Dörfurt, J. Beck, G. Plepp, 172, 344.
- Phosphor, rot.** Plastizität d. Gemische m. W. O. Ruff, A. Riebeth, 173, 373.
- Piezoelektrizität v. Pentaerythrit.** A. Schleede, A. Hettich, 172, 121.
- Plastische Massen a. Silicium-2-oxyd (Quarz).** O. Ruff, B. Hirsch, 173, 14.
- Plastizität v. anorg. Stoffen (Elemente, Oxyde usw.).** O. Ruff, A. Riebeth, 173, 373.
- v. Silicium-2-oxyd (Quarz); Abhängigkeit v. Korngröße u. Säurezusatz. O. Ruff, B. Hirsch, 173, 14.

- Platin.** Ausfällung v.  $\text{RaF}$ . G. Tammann, C. Wilson, 173, 137.  
— Gehalt i. norweg. Gesteinen; Best. kleinster Mengen u. Trenng. v. anderen Edelmetallen. G. Lunde, M. Johnson, 172, 167.  
— Reindarst. a.  $\text{PtCl}_2(\text{CO})_x$ . E. H. Reerink, 173, 45.  
**Platin-2-chlorid- $\alpha$ -Kohlenoxyd.** Darst., Anwdg. z. Reindarst. v. Pt. E. H. Reerink, 173, 45.  
**Platinelektrode.** Überspannung b. d.  $\text{H}_2$ -entwicklg. T. Onoda, 172, 87.  
— m. Wasserstoffbeladung; Pot. b. Druckänderung. G. Tammann, E. Jenckel, 173, 337.  
**Platinmetalle.** Vorkommen u. Nachweis i. norweg. Gesteinen; Trenng. v. anderen Edelmetallen. G. Lunde, M. Johnson, 172, 167.  
**Polonium** s. Radium F.  
**Polymorphie** v. Jod-I-chlorid; DD. d. beiden Formen. E. Birk, 172, 395.  
— d.  $\beta$ -Phase v. Cu-Zn-legg. P. Saldau, J. Schmidt, 173, 273.  
— v. Schwefel u. Selen. E. Korinth, 174, 57.  
**Potential, elektrolytisches,** v. Zinn/ $\text{Sn}^{++}$ , bestimmt an  $\text{Sn}(\text{ClO}_4)_2$ -lsgg. M. Prytz, 172, 147.  
**Potential, galvanisches,** v. Metallen; Änderung durch Kaltbearbeitung. G. Tammann, C. Wilson, 173, 156.  
— v. Oxydations- u. Reduktionsmitteln unter Druck. G. Tammann, E. Jenckel, 173, 337.  
— wasserstoffbeladener Elektroden unter Druck. G. Tammann, E. Jenckel, 173, 337.  
— d. Wasserstoffentwicklg. i. Abhäng. v. d. Stromdichte. T. Onoda, 172, 109.  
— d. Wasserstoffentwicklg. a. versch. Metallen; Mess. d. min. Überspannung a. d. Strom-Spannungskurve. T. Onoda, 172, 87.  
— d. Zersetzung s. Zersetzungsspannung.  
— v. Zinn gegen  $\text{SnCl}_2$ - u.  $\text{SnBr}_2$ -lsgg. i. Ggw. v. Halogeniden. M. Prytz, 172, 147.  
**Praseodym.** D., Verh. geg.  $\text{H}_2$ ; Hydridbldg. A. Sieverts, A. Gotta, 172, 1.  
**Praseodymhydrid.** D., Bldgs.-wärme. A. Sieverts, A. Gotta, 172, 1.  
**Pulver.** Red. ihres Gew. i. Luft a. d. leeren Raum. R. Ruer, J. Kuschmann, 173, 233.  
**Pyknometer** m. Gasfüllung. E. Birk, 172, 395.

## Q.

- Quecksilber.** Einfl. a. d. Pot. wasserstoffbeladener Pt-elektroden unter Druck. G. Tammann, E. Jenckel, 173, 337.  
**Quecksilberelektrode.** Überspannung b. d.  $\text{H}_2$ -entwicklung. T. Onoda, 172, 87.  
**Quecksilber-I-sulfat ( $\text{Hg}^{\text{II}}$ ).** Einfl. a. d. Entfärbungsgeschw. v.  $\text{KMnO}_4$  durch Oxalsäure. M. Bobtelsky, D. Kaplan, 172, 196.

## R.

- Radioaktive Stoffe.** Frakt. Kristallisation; Vertlg. v.  $\text{RaCl}_2$  zw.  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  u. Lsg. W. Chlopin, A. Polessitsky, 172, 310.  
**Radium-2-chlorid.** Vertlg. zw. festem  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  u. Lsg. W. Chlopin, A. Polessitsky, 172, 310.  
**Radium F (Polonium).** Ausfällung durch Metalle; Abhängigkeit d. Fällungsgeschwindigkeit v. Natur u. Zustand d. Metalle. G. Tammann, C. Wilson, 173, 137.  
**Raumbeanspruchung** v. Wasserstoff i. Metallhydriden. W. Biltz, 174, 42.  
**Raumisobaren** v. Wasser b. versch. Drucken. G. Tammann, W. Jellinghaus, 174, 225.  
**Reaktionen, chemische,** fester Stoffe ( $\text{WO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  m.  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  u.  $\text{PbO}$ ). W. Jander, 174, 11.  
**Reaktionsgeschwindigkeit** d. Abscheidung v.  $\text{RaF}$  an Metallen i. verschiedenen Zuständen. G. Tammann, C. Wilson, 173, 137.

- Reaktionsgeschwindigkeit** d. Reduktion v.  $\text{KMnO}_4$  durch Oxalsäure i. Ggw. v. Salzen. M. Bobtelsky, D. Kaplan, 172, 196.
- Reduktion** v. Metalloxyden. K. Jellinek, B. Potiechin, 173, 164.
- Reduktionselektroden.** Pot., galv., unter Druck. G. Tammann, E. Jenckel, 173, 337.
- Reduktionsgeschwindigkeit** v. *Per*-manganat durch Oxalsäure i. Ggw. v. Salzen. M. Bobtelsky, D. Kaplan, 172, 196.
- Refraktion** s. Brechung.
- Reibung**, innere, s. Zähigkeit.
- Rekristallisation** v. Stahlguß nach Warmverformung. W. Heike, F. Westerholt, 174, 244.
- Rhodiumammine.** 4-Pyridin-2-chloro-Rhodium-1-hydroxyd; Verb. m.  $\text{OsO}_4$ . L. Tschugajeff, 172, 217.
- Riechstoffe.** Best. d. Dampfdruckes nach d. Riechmethode. G. Tammann, W. Oelsen, 172, 407.
- Röntgeninterferenzen** v. Aluminiumoxyd-Hydraten. W. Biltz, G. A. Lehrer, K. Meisel, 172, 292.
- Rohrzucker.** Einfl. a. d. Fällg. v. Metallhydroxyden. K. C. Sen, 174, 61.
- 2-Ruthenium-1-Ammonium-5-cyanid-4-Ammoniak.** F. Krauss, G. Schrader, 173, 63.
- Ruthenium-3-cyanid-2-Ammoniak-1-Hydrat.** F. Krauss, G. Schrader, 173, 63.
- Ruthenium-3-cyanid-5-Hydrat.** F. Krauss, G. Schrader, 173, 63.
- 2-Ruthenium-5-cyanid-1-Hydrat.** F. Krauss, G. Schrader, 173, 63.
- 4-Ruthenium-1-Kupfer-10-cyanid-12-Ammoniak.** F. Krauss, G. Schrader, 173, 63.
- 4-Ruthenium-1-Kupfer-10-cyanid-8-Ammoniak-5-Hydrat.** F. Krauss, G. Schrader, 173, 63.
- 4-Ruthenium-1-Nickel-10-cyanid-8-Ammoniak-7-Hydrat.** F. Krauss, G. Schrader, 173, 63.

## S.

- Säuren.** Einfl. a. d. Plastizität v. anorg. Stoffen. O. Ruff, A. Riebeth, 173, 373.
- Einw. a. d. Plastizität v. Quarz. O. Ruff, B. Hirsch, 173, 14.
- Per*-Säuren** v. Uran, Tantal u. Niob. A. Sieverts, E. L. Müller, 173, 297.
- Salol.** Gefärbte Kristst. a. unterkühlten Schmelzen. G. Tammann, F. Laas, 172, 65.
- Salze.** Einfl. a. d. Entfärbungsgeschwindigkeit v.  $\text{KMnO}_4$  durch Oxalsäure. M. Bobtelsky, D. Kaplan, 172, 196.
- Salze, heteropolare.** Adsorption v. Elektrolyten. D. Balarew, 174, 295.
- Samarium-2-bromid.** Darst., Verh., Konst. W. Prandtl, H. Kögl, 172, 265.
- Samarium-3-bromid.** Reduktion. W. Prandtl, H. Kögl, 172, 265.
- Samarium-2-chlorid.** Darst., Konst., Verh. W. Prandtl, H. Kögl, 172, 265.
- Samarium-3-chlorid.** Reduktion. W. Prandtl, H. Kögl, 172, 265.
- Sapphirin.** Zerfall b. Erhitzen. Verss. z. Synthese. E. Dittler, 174, 342.
- Sauerstoff.** Adsorption an Metallpulvern. R. Ruer, J. Kuschmann, 173, 233.
- Einfl. a. d. Absorptionsverm. v. Palladium f. Wasserstoff. G. Tammann, J. Schneider, 172, 43.
- Schlicker** a. Quarz; Verh. b. Gießen. O. Ruff, B. Hirsch, 173, 14.
- Schmelzpunkt** d. Antimon-Blei-Cadmiumlegg. u. d.  $\text{CdSb}$ -verbb. E. Abel, O. Redlich, J. Adler, 174, 269.
- v. Germanium u. s. Verbb. L. M. Dennis, 174, 97.
- v. Germaniumverbb. L. M. Dennis, 174, 97.
- v. 2-Indium-3-sulfid, 2-Indium-1-sulfid u. v. ihren Gemischen. A. Thiel, H. Luckmann, 172, 353.
- d. Legg. v. Cadmium m. Antimon od. Blei. E. Abel, O. Redlich, J. Adler, 174, 257.
- v. Stickstoff-3-fluorid. O. Ruff, J. Fischer, F. Luft, 172, 417.
- Schrumpfung** v. Glasfäden b. Erhitzen; Analyse d. Ursachen. J. Sawai, O. Morisawa, 173, 361.

- Schwefel.** Formarten. E. Korinth, 174, 57.  
— Plastizität d. Gemische m. W. O. Ruff, A. Riebeth, 173, 373.
- Schwefelsäure.** Lösungsgleichgew. m.  $\text{CrO}_3$  u.  $\text{H}_2\text{O}$ . A. W. Rakowsky, D. N. Tarassenkow, 174, 91.  
— Verh. d. konz. — zu  $\text{V}^{\text{IV}}$ -verbb. A. Sieverts, E. L. Müller, 173, 313.
- Schwefligsäure.** Verh. geg. Siloxene. H. Kautsky, H. Thiele, 173, 115.
- Schwingungszahl.** Bezz. z. Molekelanzahl org. Verbb. W. Herz, 173, 358.
- Selen.** Formarten. E. Korinth, 174, 57.
- Selenate** v. Alkali- u. Erdalkalimetallen u. ihre Doppelsalze. Lösl. u. Gleichgewichte. J. Meyer, W. Aulich, 172, 321.
- Selenide** v. Molybdän. E. Wendehorst, 173, 268.
- Selensäure.** Reindarst., Salze u. Doppelsalze, ihre Lösl. u. Gleichgew. J. Meyer, W. Aulich, 172, 321.
- Serpentin.** Edelmetallgehalt. G. Lunde, M. Johnston, 172, 167.
- Siedepunkt** v. Germaniumverbb. L. M. Dennis, 174, 97.  
— v. Stickstoff-3-fluorid. O. Ruff, J. Fischer, F. Luft, 172, 417.
- Silber.** Adsorptionsverm. als Pulver f. Gase; D. R. Ruer, J. Kuschmann, 173, 233.  
— Ausfällung v.  $\text{RaF}$  i. verschiedenen Zuständen. G. Tammann, C. Wilson, 173, 137.  
— Best d. Gehaltes i. Reagentien. G. Lunde, M. Johnston, 172, 167.  
— Best. kleinster Mengen u. Trenng. v. Au, Pt, Pd; Gehalt i. norweg. Gesteinen. G. Lunde, M. Johnston, 172, 167.  
— Dichteänderung b. Behandlung m. Gasen. R. Ruer, J. Kuschmann, 173, 262.  
— Legg., tern., m. Au u. Cu; Farbe u. Leitverm. i. harten u. weichen Zustand. G. Tammann, C. Wilson, 173, 156.  
— Potentialänd. durch Kaltbearbeitung. G. Tammann, C. Wilson, 173, 156.
- 2-Silber-1-fluorid.** Konstitution. E. Brody, Th. Milner, 172, 84.  
— Konstitution; Ber. d. Bldgs.-wärme bei verschiedenen Formen d. Kristallgitters. C. del Fresno, 172, 256.
- Silberhydrosole.** ungeschützte gleichteilige; Abhäng. d. Teilchenzahl u. Farbe v. Red.-mittel u. Alkalizusätzen; Koagulation m. Elektrolyten. J. Voigt, J. Heumann, 173, 27.
- Silberhydroxyd.** Zähigkeit s. Lsgg. i. Ammoniak. K. Mohanlal, N. R. Dhar, 174, 1.
- Silbernitrat.** Einfl. a. d. Entfärbungsgeschw. v.  $\text{KMnO}_4$  durch Oxalsäure. M. Bobtelsky, D. Kaplan, 172, 196.
- Silicate** v. Metallen; Gleichgew. het., m. Sulfiden i. Schmelzfluß. W. Jander, K. Rothschild, 172, 129.  
— Natur d. b. ihrer Zers. entstehenden Kieselsäuren. W. Biltz, E. Rahlfs, 172, 273.
- Silicium.** Plastizität d. Gemische m. W. O. Ruff, A. Riebeth, 173, 373.
- Siliciumcarbid.** Plastizität d. Gemische m. W. O. Ruff, A. Riebeth, 173, 373.
- 6-Silicium-3-oxo-5-hydrid-1-bromid.** H. Kautsky, H. Thiele, 173, 115.
- 6-Silicium-3-oxo-5-hydrid-1-hydroxyd.** H. Kautsky, H. Thiele, 173, 115.
- 6-Silicium-3-oxo-3-hydrid-3-hydroxyd.** H. Kautsky, H. Thiele, 173, 115.
- 6-Silicium-3-oxo-6-hydroxyd.** H. Kautsky, H. Thiele, 173, 115.
- Silicium-4-hydroxyd-gele.** Verh. geg. fl. Ammoniak, Diss.-spanng. W. Biltz, E. Rahlfs, 172, 273.
- Silicium-2-oxyd.** Rk. m.  $\text{BaCO}_3$  i. festen Zustand. W. Jander, 174, 11.
- Silicium-2-oxyd (Quarz).** Plastizität, erzeugt durch Mahlung u. Säurezusatz. O. Ruff, B. Hirsch, 173, 14.
- Silicium-2-oxyd-gel.** Herst. a. Quarz. O. Ruff, B. Hirsch, 173, 14.
- Silicium-2-oxyd-Hydrate.** Untersuchung d. aus verschiedenen Silicaten gewonnenen Produkte nach dem Ammoniak-Extraktionsverfahren. W. Biltz, E. Rahlfs, 172, 273.  
— s. auch Kieselsäure.

- 6-(Silicium-2-oxyd)-3-Hydrat.** Darst. a.  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ; Verh. geg. fl. Ammoniak; therm. Abbau. W. Biltz, E. Rahlfs, 172, 273.
- 6(Silicium-2-oxyd)-6-Hydrat** = *meta*-Kieselsäure; Darst., Verh. geg. fl. Ammoniak; Abbau d. Subst.-prodd. W. Biltz, E. Rahlfs, 172, 273.
- 6(Silicium-2-oxyd)-2-Hydrat-1-Ammoniak.** W. Biltz, E. Rahlfs, 172, 273.
- 6(Silicium-2-oxyd)-2-Hydrat-2-Ammoniak.** Therm. Abbau. W. Biltz, E. Rahlfs, 172, 273.
- 6(Silicium-2-oxyd)-2-Hydrat-3-Ammoniak.** Therm. Abbau. W. Biltz, E. Rahlfs, 172, 273.
- 6(Silicium-2-oxyd)-3-Hydrat-3-Ammoniak.** W. Biltz, E. Rahlfs, 172, 273.
- Silicon.** H. Kautsky, H. Thiele, 173, 115.
- Oxy-Siloxene.** Darst., Verh. H. Kautsky, H. Thiele, 173, 115.
- 1-Oxy-Siloxen**  $[\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_5(\text{OH})]$ . Darst. a.  $\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_5\text{Br}$ . H. Kautsky, H. Thiele, 173, 115.
- 3-Oxy-Siloxen.** H. Kautsky, H. Thiele, 173, 115.
- 6-Oxy-Siloxen.** H. Kautsky, H. Thiele, 173, 115.
- Sol v. Silber ohne Schutzkolloid; Abhäng. d. Teilchenzahl u. Farbe v. Red.-mittel u. Alkalizusatz; Koagulation durch Elektrolyte.** J. Voigt, J. Heumann, 173, 27.
- Spektralanalyse.** Absorptionsspektren v. Azo-Indikatoren. A. Thiel, O. Peter, 173, 169.
- Emissionsspektrum von Blei; Anwdg. z. quant. Best. v. Pb i. Gold. W. Gerlach, E. Schweitzer, 173, 92.
- Emissionsspektrum v. Germanium; Anwdg. z. Reinheitsprüfung. L. M. Dennis, 174, 97.
- Emissionsspektrum z. Nachw. d. Lagerung v. Verunreinigungen in einem Metall. W. Gerlach, E. Schweitzer, 173, 104.
- Lumineszenzspektren b. Oxydation v. Farbstoffen durch Ozon. N. N. Biswas, N. R. Dhar, 173, 125.
- Röntgeninterferenzen v. Aluminiumoxyd-Hydraten u. ihren Ammoniakaten. W. Biltz, G. A. Lehrer, K. Meisel, 172, 292.
- Spinell.** Bldg. a. Sapphirin. E. Dittler, 174, 342.
- Spratzen v. Germanium.** L. M. Dennis, 174, 97.
- Stahl.** Rekristallisation v. gegossenem — nach Warmverformung. W. Heike, F. Westerholt, 174, 244.
- Stickstoff.** Adsorption v. Metallpulvern. R. Ruer, J. Kuschmann, 173, 233.
- Stickstoff-3-fluorid.** Darst., phys. u. chem. Eigensch. O. Ruff, J. Fischer, F. Luft, 172, 417.
- Stilben.** Zähigkeit u. Brechungsindex einiger Derivate. H. Ley, U. Kirchner, 173, 395.
- Stromdichte.** Einfl. a. d. min. Überspannung v. Wasserstoff. T. Onoda, 172, 109.
- Stromspannungskurve.** Änderung unter Druck. G. Tammann, E. Jenckel, 173, 337.
- Sulfide v. Metallen; Gleichgew., het., mit Silicaten i. Schmelzfluß.** W. Jander, K. Rothschild, 172, 129.
- Systeme, binäre.** Anwdg. d. Lage ihres Eutektikums zu Molekelgewichtsbestst. E. Kordes, 173, 1.
- Cadmium-Blei u. Cadmium-Antimon; Erstarrungsdiagramme, kleingef. E. Abel, O. Redlich, J. Adler, 174, 257.
- v. Flüssigkeiten; Zähigkeitsisothermen u. ihre Bezz. z. d. Zustandsdiagrammen. G. Tammann, M. E. Pillsbury, 172, 243.
- System, ternäres.** Blei-Antimon-Cadmium. Erstarrungsdiagramm, Kleingefüge. E. Abel, O. Redlich, J. Adler, 174, 269.
- $\text{CrO}_3\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$ ; Gleichgew. tern. A. W. Rakowsky, D. N. Tarassenkow, 174, 91.
- Umrechnung, nomograph., von Gewichtsproz. i. Atomproz. O. Redlich, 174, 285.

## T.

- Tantalsäure.** Überführung i. *Per*-Tantalsäure. A. Sieverts, E. L. Müller, 173, 297.
- Per*-Tantalsäure, HTaO<sub>4</sub>.aq.** Darst. a. d. Kaliumsalz u. a. Ta(OH)<sub>5</sub>. A. Sieverts E. L. Müller, 173, 297.
- Tellur-4-bromid.** Bldgs.-wärme. G. Beck, 174, 31.
- Tellur-4-chlorid.** D. G. Beck, 174, 31.
- Temperatur, kritische,** s. Kritische Temperatur.
- Temperaturkoeffizient d. Dialyse.** H. Brintzinger, B. Troemer, 172, 426.
- Tetrachlorkohlenstoff.** Lösungsmittel f. OsO<sub>4</sub>. L. Tschugajeff, A. J. Lukaschuk, 172, 223.
- Thallium.** Gleichgew., het., i. Syst.:  $2\text{Tl} + \text{CdCl}_2 \rightleftharpoons \text{Cd} + 2\text{TlCl}$ ; Berechnungen. R. Lorenz, P. Wolff, 174, 161.
- 2-Thallium-3-sulfat.** D., Bldgs.-wärme. G. Beck, 174, 31.
- Thermodynamik v. Verb. drei- u. mehrwertiger Elemente.** G. Beck, 174, 31.
- 5-Thionat.** Bldg. a. Thiosulfat; Umwandlungen; Verh. geg. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. A. Kurtenacker, A. Czernotzky, 174, 179.
- 6-Thionat.** Bldg. a. Thiosulfat; Umwandlungen. A. Kurtenacker, A. Czernotzky, 174, 179.
- Poly*-Thionate m. mehr S als H<sub>2</sub>S<sub>5</sub>O<sub>6</sub>;** Bldg. a. Thiosulfat. A. Kurtenacker, A. Czernotzky, 174, 179.
- Thioglycolsäure.** Leitverm., el., Diss.-Konst. E. Larsson, 172, 375.
- Thiomilchsäure (α- u. β-).** Leitverm., Diss.-konst. E. Larsson, 172, 375.
- Thiosulfat.** Überführung i. 5- u. 6-Thionat. A. Kurtenacker, A. Czernotzky, 174, 179.
- Thorium.** D., Hydridbldg. A. Sieverts, A. Gotta, 172, 1.
- Thoriumhydrid.** D. A. Sieverts, A. Gotta, 172, 1.
- Thorium-2-sulfat.** D., Bldgs.-wärme. G. Beck, 174, 31.
- Titan.** D., Hydridbldg. A. Sieverts, A. Gotta, 172, 1.
- Titan-1-oxyd-2-fluorid.** Plastizität d. Gemische m. W. O. Ruff, A. Riebeth, 173, 373.
- Titanhydrid.** D. A. Sieverts, A. Gotta, 172, 1.
- Titan-2-oxyd.** Plastizität d. Gemische m. W. u. Zusätzen. O. Ruff, A. Riebeth, 173, 373.
- Tonerde s. 2-Aluminium-3-oxyd u. Aluminiumhydroxyd.**

## U.

- Überspannung, minimale v. Wasserstoff; Bez. z. Stromdichte.** T. Onoda, 172, 109.
- v. Wasserstoff an versch. Metallen; Mess. a. d. Strom-Spannungskurve. T. Onoda, 172, 87.
- Umwandlungslinie d. β-Phase i. Kupfer-Zinklegierungen.** P. Saldau, J. Schmidt, 173, 273.
- Umwandlungspunkt v. Eisen-2-chlorid-6-Hydrat.** G. Agde, Fr. Schimmel, 173, 111.
- v. Selenaten u. Doppelselenaten. J. Meyer, W. Aulich, 172, 321.
- Unterkühlung.** Einfl. a. d. Bldg. gleichmäßig gefärbter Kristalle a. Schmelzen. G. Tammann, F. Laas, 172, 65.
- Uran-3-chlorid.** Darst., D. W. Biltz, C. Fendius, 172, 385.
- Uran-4-chlorid.** Darst., D. W. Biltz, C. Fendius, 172, 385.
- Uran-2-oxyd-2-hydroxyd.** Fällg. u. Peptisation i. Ggw. v. Zuckerarten. K. C. Sen, 174, 61.
- Urano-2-oxyd-2-nitrat.** Verh. geg. Wasserstoff-*per*-oxyd. A. Sieverts, E. L. Müller, 173, 297.
- Uran-3-oxyd.** D. G. Beck, 174, 31.
- Uransäure.** Überführung i. *Per*-Uransäure durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. A. Sieverts, E. L. Müller, 173, 297.

- Per-Uransäure.** Darst. a. Uranylnitrat od. Uransäure m.  $\text{H}_2\text{O}_2$ . A. Sieverts, E. L. Müller, 173, 297.  
**Uran-2-sulfat.** D., Bldgs.-wärme. G. Beck, 174, 31.  
**Uran-2-oxy-1-sulfat.** D., Bldgs.-wärme. G. Beck, 174, 31.  
**Urotropin** s. Hexamethylentetramin.

## V.

- Valenz** v. Bor, a. d. Elektronen-Konfiguration abgeleitet. E. Wiberg, 173, 199.  
**Valenzchemie** d. Bors; Deutung s. Verbb. a. d. Elektronenkonfiguration. E. Wiberg, 173, 199.  
**Vanadin.** D., Hydridbldg. A. Sieverts, A. Gotta, 172, 1.  
**Vanadin-1-Ammonium-2-sulfat (V<sup>III</sup>).** A. Sieverts, E. L. Müller, 173, 313.  
**Vanadinhydrid.** D. A. Sieverts, A. Gotta, 172, 1.  
**2-Vanadin-5-oxyd.** Verh. geg. Schwefels. m. u. ohne Zusatz v. Alkalisulfaten. A. Sieverts, E. L. Müller, 173, 313.  
**Vanadin-1-oxy-1-sulfat (V<sup>III</sup>).** Darst., Verh. geg. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  m. u. ohne Zusatz v. Alkalisulfat. A. Sieverts, E. L. Müller, 173, 313.  
**Verbindungen, chemische.** Dipolmomente. J. K. Syrkin, 174, 47.  
**Verdampfungswärme** s. Wärmetönung d. Verdampfung.  
**Verteilung** v. Osmium-4-oxyd zw.  $\text{CCl}_4$  u. W. od. Alkalilsgg. Säurenatur v.  $\text{OsO}_4$ . L. Tschugajeff, A. J. Lukaschuk, 172, 223.  
 — v. Radiumchlorid zw. festem  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  u. Lsg. W. Chlopin, A. Polessitsky, 172, 310.  
**Verteilungssatz.** Anwdg. a. d. Verteilg. v.  $\text{RaCl}_2$  zw.  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  u. Lsg. W. Chlopin, A. Polessitsky, 172, 310.  
**Viscosität** s. Zähigkeit.  
**Volumenisobaren** d. Wassers bis zur Schmelzkurve. G. Tammann, W. Jellinghaus, 174, 225.  
**Volumenminimum** s. Dichtemaximum.

## W.

- Wägung** v. Pulvern; Red. auf leeren Raum. R. Ruer, J. Kuschmann, 173, 233.  
**Wärmetönung** d. Auflockerung v. Kristallgittern; ber. a. d. Diff.-Koeff. W. Jander, 174, 11.  
 — d. Bldg. v. Metallwasserstoffen (Ce, Pr, La, V, Ti, Zr, Th, Cr). A. Sieverts, A. Gotta, 172, 1.  
 — d. Bldg. v. 2-Silber-1-fluorid. E. Brody, Th. Milner, 172, 84.  
 — d. Bldg. v. 2-Silber-1-fluorid, berechnet f. versch. Formen d. Kristallgitters. C. del Fresno, 172, 256.  
 — d. Bldg. v. Stickstoff-3-fluorid. O. Ruff, J. Fischer, F. Luft, 172, 417.  
 — d. Bldg. v. Sulfaten usw. drei- u. mehrwertiger Elemente. G. Beck, 174, 31.  
 — d. Lsg. v. Zink u. Magnesium. A. Sieverts, A. Gotta, 172, 1.  
 — d. Verdampfung v. org. Flüss.; Bez. z. d. Dichten. W. Herz, 172, 414.  
**Wärmeverformung.** Einfl. a. d. Rekristallisation von Stahl. W. Heike, F. Westerholt, 174, 244.  
**Wasser.** Dichtemax. b. versch. Druck, vgl. m. d. Dichtemax. v. Lsgg. b. versch. Konzz. G. Tammann, E. Schwarzkopf, 174, 216.  
 — Volumen-isobaren bis zur Schmelzkurve. G. Tammann, W. Jellinghaus, 174, 225.  
 — Zähigkeitsisothermen s. Gemische m. Methylalkohol u. deren spont. Krist. G. Tammann, M. E. Pillsbury, 172, 243.  
**Wasserstoff.** Absorption durch Pd, Fe u. Ni i. Abhängigkeit v. d. Kristallitenanordnung. G. Tammann, J. Schneider, 172, 43.  
 — Bindung m. Bor. E. Wiberg, 173, 199.  
 — Diffusion i. Palladium. G. Tammann, E. Jenckel, 173, 337.  
 — Einw. a. Germanium-2-oxyd. L. M. Dennis, 174, 97.  
 — Raumbeanspruchung i. Metallhydriden. W. Biltz, 174, 42.

- Wasserstoff-Überspannung**, minimale, i. Abhängigkeit v. d. Stromdichte. T. Onoda, 172, 109.
- **Überspannung**, minimale, a. versch. Metallen, bestimmt aus der Strom-Spannungskurve. T. Onoda, 172, 87.
- **Verbb. m. Metallen**; Bdgs.-wärme, D. A. Sieverts, A. Gotta, 172, 1.
- Wasserstoffelektrode**. Pot. galv., unter Druck. G. Tammann, E. Jenckel, 173, 337.
- Wasserstoffionen**. Einfl. a. d. Plastizität v. Quarz. O. Ruff, B. Hirsch, 173, 14.
- Wasserstoffionenaktivität** i. Salzlsgg. v. Merkaptomonocarbonsäuren. E. Larsson, 172, 375.
- Wasserstoff-per-oxyd**. Katalyse durch  $\text{OsO}_4$  i. Ggw. v.  $\text{NaOH}$ . L. Tschugajeff, J. Bikermann, 172, 229.
- **Verh. geg. Säuren u. Salze** v. U, Ta, Nb. A. Sieverts, E. L. Müller, 173, 297.
- Widerstand, elektrischer**, s. Leitverm., elektrisches.
- 2-Wismut-3-sulfat**. D., Bldgs.-wärme. G. Beck, 174, 31.
- Wolfram**. Plastizität d. Gemische m. W. O. Ruff, A. Riebeth, 173, 373.
- Wolfram-2-chlorid**. Darst., D. W. Biltz, C. Fendius, 172, 385.
- Wolfram-4-chlorid**. Darst., D. W. Biltz, C. Fendius, 172, 385.
- Wolfram-5-chlorid**. Darst., D. W. Biltz, C. Fendius, 172, 385.
- Wolfram-6-chlorid**. Darst., D. W. Biltz, C. Fendius, 172, 385.
- Wolfram-3-oxyd**. Plastizität d. Gemische m. W. O. Ruff, A. Riebeth, 173, 373.
- **Rkk. m.  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  u.  $\text{PbO}$**  i. festen Zustand. W. Jander, 174, 11.

## Y.

- Yttriumhydroxyd**. Fällg. u. Peptisation i. Ggw. v. Zuckerarten. K. C. Sen, 174, 61.

## Z.

- Zähigkeit** v. Flüssigkeiten; Bezz. zu d. red. Tempp. u. Dichten. W. Herz, 173, 411.
- **d. Lsgg. v. Metallhydroxyden i. Alkalihydroxyden**. K. Mohanlal, N. R. Dhar, 174, 1.
- **v. Stilbenderivaten u. Glycerin**; Arbeitsmethoden. H. Ley, U. Kirchner, 173, 395.
- Zähigkeitsisothermen** v. binären Mischungen; Bezz. zu den Zustandsdiagrammen; Nachweis v. Verbb. a. d. Max. d. Isothermen. G. Tammann, M. E. Pillsbury, 172, 243.
- Zersetzungsspannung** v. Elektrolytlsgg. b. versch. Drucken. G. Tammann, E. Jenckel, 173, 337.
- **v. Wasser a. versch. Metallen**. T. Onoda, 172, 87.
- Zink**. Gleichgew., het., d. Rk.:  $\text{Zn} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{ZnO} + \text{CO}$ . K. Jellinek, B. Potiechin, 173, 164.
- **Legg., bin., m. Kupfer**; Umwandlg. d.  $\beta$ -Phase; Zustandsdiagramm. P. Saldau, J. Schmidt, 173, 273.
- **Lsgs.-wärme**. A. Sieverts, A. Gotta, 172, 1.
- **Potentialänderung** durch Kaltbearbeitung. G. Tammann, C. Wilson, 173, 156.
- Zink-2-hydroxyd**. Zähigkeit u. Leitverm. s. Lsgg. i. Alkalihydroxyd u. Ammoniak. K. Mohanlal, N. R. Dhar, 174, 1.
- Zink-2-hydroxyd, krist.** Lösl. i.  $\text{NaOH}$ -lsgg. R. Fricke, H. Humme, 172, 234.
- Zind-1-oxyd**. Gleichgew., het., d. Rkk.:  $\text{ZnO} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{Zn} + \text{CO}_2$ . K. Jellinek, B. Potiechin, 173, 164.
- Zinn-2-bromid**. Hydrolyse d. Lsgg. M. Prytz, 174, 355.
- **Komplexbldg. i. Lsg. i. Ggw. v. Bromiden**, best. a. d. Potentialen geg. Sn. M. Prytz, 172, 147.
- Zinn-2-per-chlorat**. Leitverm., Pot., galv., geg. Sn. M. Prytz, 172, 147.

- Zinn-2-chlorid.** Hydrolyse d. Lsgg. M. Prytz, 174, 355.  
— Komplexbldg. i. Lsg. i. Ggw. v. Chloriden, best. a. d. Potentialen geg. Sn. M. Prytz, 172, 147.
- Zinn-2-hydroxyd.** Löslichkeitsprod. M. Prytz, 174, 355.
- Zinn-4-hydroxyd.** Zähigkeit u. Leitverm. s. Lsgg. i. Alkalihydroxyd u. Ammoniak. K. Mohanlal, N. R. Dhar, 174, 1.
- Zinn-2-sulfat.** D., Bldgs.-wärme. G. Beck, 174, 31.
- Zirkon.** D., Hydridbldg. A. Sieverts, A. Gotta, 172, 1.
- Zirkon-4-chlorid.** Bldgs.-wärme. G. Beck, 174, 31.
- Zirkon-1-oxy-2-fluorid.** Plastizität d. Gemische m. W. O. Ruff, A. Riebeth, 173, 373.
- Zirkonhydrid.** D. A. Sieverts, A. Gotta, 172, 1.
- Zirkon-4-hydroxyd.** Adsorbensf.  $\text{As}_2\text{O}_3$ ; Einfl. d. Menge d. Adsorbens. K. C. Sen, 174, 75.  
— Fällg. u. Peptisation i. Ggw. v. Zuckerarten. K. C. Sen, 174, 61.
- Zirkon-2-oxyd.** Plastizität d. Gemische m. W. u. Zusätzen; Verarbtg. zu Geräten. O. Ruff, A. Riebeth, 173, 373.
- Zirkon-2-sulfat.** D., Bldgs.-wärme. G. Beck, 174, 31.
- Zuckerarten.** Einfl. a. d. Fällg. v. Metallhydroxyden. K. C. Sen, 174, 61.
- Zustandsdiagramm d. Antimon-Blei-Cadmiumlegg.** E. Abel, O. Redlich, J. Adler, 174, 269.  
— v. binären Gemischen; Bezz. z. d. Zähigkeitsisothermen. G. Tammann, M. E. Pillsbury, 172, 243.  
— d. Cadmium-Antimon- u. Cadmium-Blei-legg. E. Abel, O. Redlich, J. Adler, 174, 257.  
— d. Kupfer-Zinklegg. P. Saldau, J. Schmidt, 173, 273.
- Zwillingsbildung b. Pentaerythrit.** H. Seifert, 174, 318.

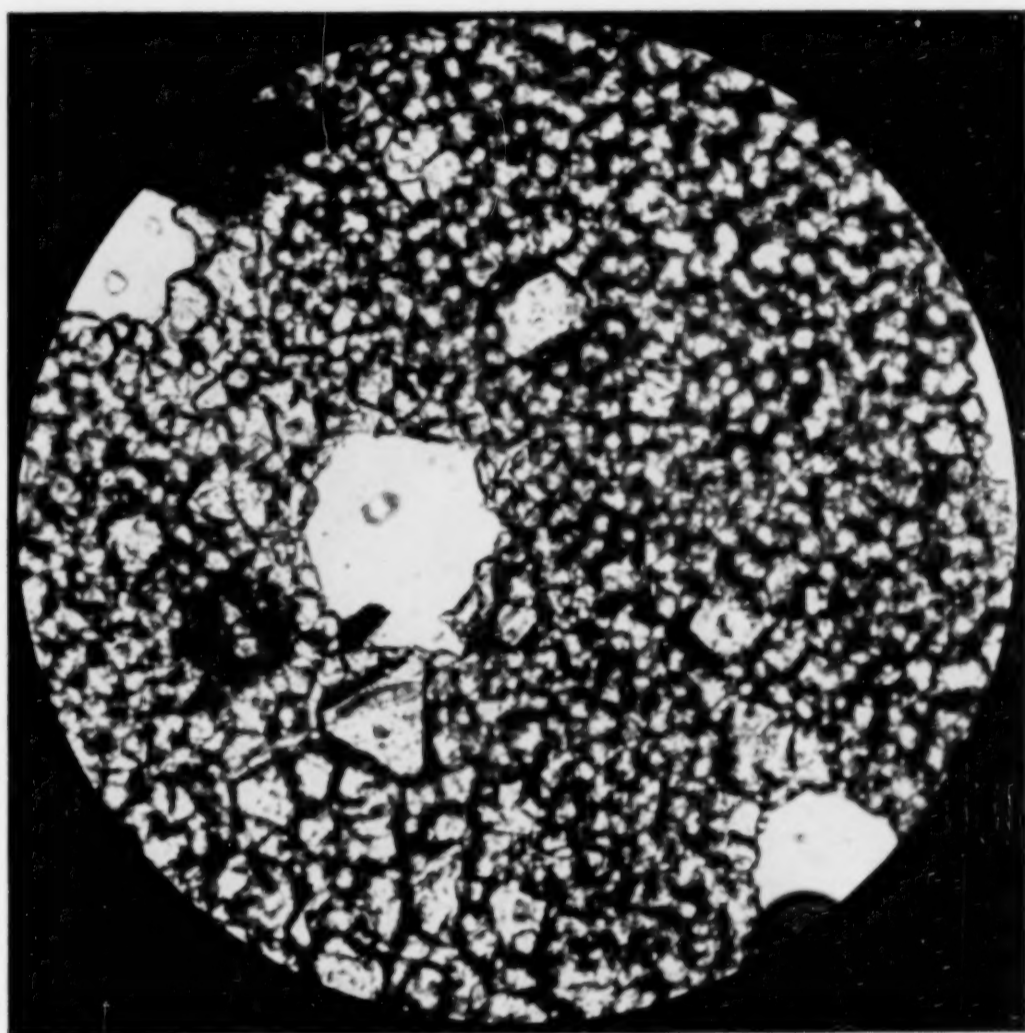


Fig. 3.  
Spinell aus Sapphirin.  
Vergr. 500 fach.

E. DITTLER

Verlag von Leopold Voss in Leipzig



# Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Gegründet von GERHARD KRÜSS

Unter Mitwirkung von

W. BILTZ-Hannover, NIELS BJERRUM-Kopenhagen, J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen, FRANZ FISCHER-Mülheim-Ruhr, F. A. GOOCH-New Haven, Connecticut (U. S. A.), F. HABER-Berlin-Dahlem, G. VON HEVESY-Freiburg i. B., K. A. HOPMANN-Berlin-Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID-München, F. M. JAEGER-Groningen, F. KEHRMANN-Lausanne, R. KREMANN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad, W. MANCHOT-München, F. MYLIUS-Berlin-Charlottenburg, W. NERNST-Berlin, FR. PANETH-Berlin, P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-München, E. H. RIESENFELD-Berlin, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Breslau, R. SCHENCK-Münster i. W., A. STOCK-Karlsruhe i. B., A. THIEL-Marburg (Lahn), M. TRAUTZ-Heidelberg, C. TUBANDT-Halle, H. v. WARTENBERG-Danzig-Langfuhr, R. F. WEINLAND-Würzburg, L. WÖHLER-Darmstadt, R. ZSIGMONDY-Göttingen

herausgegeben von

**G. Tammann**  
in Göttingen

und

**Richard Lorenz**  
in Frankfurt a. M.

Mit einer Tafel



**LEIPZIG - VERLAG VON LEOPOLD VOSS**

Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von verschiedenem Umfang. 4 Hefte bilden stets einen Band. Der Abonnementspreis beträgt pro Band Rm. 18.—

Ausgegeben am 14. September 1928

Dieses Heft enthält das alphabetische Autoren- und Sachregister für die Bände 172—174. Bibliotheken, die Einbandkosten sparen wollen, werden gut tun, immer 3 Bände mit dem dazugehörigen Register zusammen binden zu lassen.

## Inhalt

Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigelegt

	Seite
J. PIATER: Über Amphoterie des Cadmiumhydroxyds. (13. Juni 1928.)	321
E. DITTLER: Mineralsynthetische Studien am Sapphirin. Mit 2 Figuren im Text und einer Tafel. (19. Juni 1928.)	342
MILDA PRYTZ: Hydrolysemessungen in Stannosalzlösungen. Mit 4 Figuren im Text. (15. Juni 1928.)	355
Berichtigung	375
Aufruf für Bewerber um ein Stipendium aus der „van't Hoff-Stiftung“, zur Unterstützung von Forschern auf dem Gebiete der reinen oder angewandten Chemie	376
Register für die Bände 172, 173 und 174	377

### Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten:

- R. FRICKE: Über das kristalline Tonerdehydrat von Bonsdorff's. (26. Juli 1928.)  
E. MÜLLER: Zur Valenztheorie des Bors und über die Konstitution des einfachsten Borwasserstoffs. (27. Juli 1928.)  
G. TAMMANN und F. SARTORIUS: Ätzerscheinungen am Kupfereinkristall. (27. Juli 1928.)  
G. TAMMANN u. STOUMANIS: Zur kristallographischen Orientierung metallischer Niederschläge. (27. Juli 1928.)  
G. TAMMANN und A. BOTSCHWAR: Über die Lichtfiguren des Kupfers und des Eisens. (27. Juli 1928.)  
W. HERZ: Entropie und Schwingungszahlen fester organischer Verbindungen. (1. August 1928.)  
W. HERZ: Über die charakteristische Dichte und die Eigenschaften von Flüssigkeiten. (1. August 1928.)  
F. PANETH, H. GELEN und K. PETERS: Heliumuntersuchungen IV. Über den Heliumgehalt von Erdgasen. (1. August 1928.)  
W. HEIKE und F. WESTERHOLT: Über die Goldlegierung 750/2. Ihr Verhalten nach Kaltreckung und Glühung. (3. August 1928.)  
W. BILTZ und F. MEYER: Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre 47. Von Quecksilber zu einigen Metallen. (6. August 1928.)  
W. BILTZ und C. FENDIUS: Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre 48. Die Bildungswärmen  $\text{UCl}_2$ ,  $\text{UCl}_3$  und  $\text{UO}_3$ . (6. August 1928.)  
W. FISCHER und W. BILTZ: Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre 49. Über die Verwandtschaft von Chlor und anderen Halogenen zum Golde. (6. August 1928.)  
W. BILTZ, W. FISCHER und R. JUZA: Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre 50. Über die pneumatolytische Überführung von Gold durch Chlor. (6. August 1928.)  
W. KLEMM, W. TILK und S. v. MÜLLENHEIM: Dilatometrische Messung der Wärmeausdehnung zersetzlicher kristallisierter Salze. (10. August 1928.)  
W. KLEMM und J. ROCKSTROH: Messungen an zwei- und vierwertigen Verbindungen der seltenen Erden I. (10. August 1928.)  
E. BIRK: Über mehrkernige Kobaltamine und über eine ergiebige Herstellungsweise des Nichteлектроlyten. (10. August 1928.)  
K. FISCHBECK und E. EINECKE: Über die elektrochemische Reduktion fester Stoffe. IV. Mitteilung. Reduktion einiger Sulfide. (13. August 1928.)  
K. FISCHBECK und E. EINECKE: Elektrochemische Reduktion fester Elektroden. III. Mitteilung. (13. August 1928.)

Die Arbeiten werden in der Reihenfolge ihres Einlaufes abgedruckt, soweit nicht durch die Anfertigung von Figuren oder durch nicht rechtzeitige Rücksendung der Korrekturen Verzögerungen eintreten.





Manuskriptsendungen sind unter der Anschrift

**Professor Dr. Richard Lorenz,**

**Institut für physikalische Chemie der Universität  
Frankfurt a. M., Robert Mayerstrasse 2**

einzusenden. Der Verlag bittet die Arbeiten in möglichst gedrängter Kürze abzufassen und die Manuskriptblätter nur auf einer Seite zu beschreiben. Die Drucklegung und Veröffentlichung der Arbeiten erfolgt in der Reihenfolge des Einlaufes.

**Abbildungen und Figuren.** Alle Abbildungen und Figuren sind in natürlicher Größe auf gesonderten Blättern den Manuskriptsendungen beizufügen. Bei der Anfertigung der Zeichnungen ist Rücksicht auf das Format der Zeitschrift zu nehmen. Bei Figuren mit Koordinaten ist der Maßstab und die Bezeichnung der Koordinaten nicht zu vergessen.

**Anmerkungen:** Der Name des im Text genannten Autors ist zu wiederholen. Die Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie ist mit „Z. anorg. u. allg. Chem.“ zu zitieren, nicht mit „diese Zeitschrift.“

**Klischees.** Wenn von seiten der Herren Autoren der Zeitschrift f. anorg. u. allg. Chemie für den Druck ihrer Arbeiten Klischees zur Verfügung gestellt werden, so sind dieselben direkt an die

*Buchdruckerei Metzger & Wittig in Leipzig, Hohe Strasse 1,*  
zu senden.

**Sonderabzüge.** Jedem Autor werden 50 Sonderabzüge mit Umschlag umsonst geliefert. Mehr gewünschte Sonderabzüge werden

bei einem Umfange bis zu  $\frac{1}{2}$  Bogen mit je 15 Pfg.,

bei einem Umfange bis zu 1 Bogen mit je 20 Pfg.,

Umschlag mit je . . . . . 5 Pfg. berechnet

**Anschrift des Verlages:** Leopold Voss, Leipzig, Salomonstr. 18b.

# PLATIN-SCHMELZE



Feinsilber-Kessel, Schöpfkellen, Rührer, Röhren,  
Auskleiden von Kesseln mit Feinsilber, Feinsilber-  
Bleche, -Drähte, -Bänder, -Netze in jeder ge-  
wünschten Größe und Abmessung

## SIEBERT <sup>GM</sup><sub>BH</sub> HANAU <sup>A</sup><sub>m</sub>

# STAATLICHE PORZELLAN- MANUFAKTUR MEISSEN

Gegründet 1710 Älteste Porzellanfabrik Europas Gegründet 1710

## KERAMISCHE GERÄTE

in allen Abmessungen für technische und wissenschaftliche Zwecke

## MEISSNER HARTPORZELLAN

säure- und alkalibeständig, auch unglasiert gasdicht

## FEINKLINKERMASSE

besonders zähfest, säurebeständig. Hochfeuerfeste und poröse Masse

Angebote und Preislisten kostenlos!

### Empfehlenswerte Bücher

Von den bei der Redaktion der Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie eingehenden Schriften werden in dem nachstehenden Verzeichnis diejenigen angeführt, welche von der Redaktion für empfehlenswert gehalten werden.

#### Die Reflexion von Röntgenstrahlen an Kristallen.

Grundlegende Untersuchungen in den Jahren 1913 und 1914 von W. H. Bragg und W. L. Bragg. Mit einem Geleitwort von E. Schiebold, Leipzig. XXII, 148 Seiten mit 67 Abb. im Text und auf 2 Tafeln. Leipzig 1928, Leopold Voss. Kart. Rm. 9.—

#### Smith-Habers, Praktische Übungen zur Einführung

in die Chemie. Dritte Auflage. Herausgegeben von V. Kohlschütter, Bern. XII, 132 Seiten mit Figuren. Karlsruhe 1928, G. Braun. Rm. 5.—, geb. Rm. 5.60

### Carl Friedrich Plattner's Probierkunst mit dem Lötrohre

Eine vollständige Anleitung  
zu qualitativen und quantitativen Lötrohr-Untersuchungen  
Von

**Dr. phil., Dr. h. c. Kolbeck**

Geh. Bergrat, Prof. d. Mineralogie u. Lötrohrprobierkunde a. d. Bergakademie Freiberg i. Sa.

Achte, umgearbeitete Auflage

XVI, 500 Seiten mit 72 Abbildungen. 1927. 8°. Rm. 21.50, geb. Rm. 24.—

JOHANN AMBROSIOUS BARTH / VERLAG / LEIPZIG

